



**SÍLVIA  
PINTO HENRIQUES**

**ENSAIOS DE BENEFICIAÇÃO DE “BENTONITE” DE  
AVIS (PORTUGAL) PARA APLICAÇÃO EM  
GEOLOGIA MÉDICA**



**SÍLVIA  
PINTO HENRIQUES**

**ENSAIOS DE BENEFICIAÇÃO DE “BENTONITE” DE  
AVIS (PORTUGAL) PARA APLICAÇÃO EM  
GEOLOGIA MÉDICA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, ramo de Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Carina Tavares Quintela dos Santos do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Investigadora do centro GEOBIOTEC) e do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha (Professor Catedrático) do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus avós pelo apoio e incentivo ao longo do meu percurso académico.

## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. Fernando Joaquim Tavares Rocha**  
professor catedrático da universidade de Aveiro

**Prof. Dra. Ana Carina Tavares Quintela dos Santos**  
investigadora do centro GEOBIOTEC da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. João Paulo Pereira de Freitas Coroado**  
professor coordenador e diretor da Escola Superior de Tecnologia de Tomar do Instituto Politécnico de Tomar

## **agradecimentos**

Graças a este trabalho de investigação, foi-me dada a oportunidade de trabalhar com pessoas que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho, e acima de tudo para o meu crescimento profissional. Gostaria desde já de agradecer a quem me deu essa oportunidade, à minha orientadora Doutora Ana Quintela, pelo conhecimento partilhado, pela excelente orientação e pelo acompanhamento incansável que me deu, em todas as fases deste trabalho, e ao meu coorientador Doutor Fernando Rocha por ter acreditado em mim quando me foi proposto este trabalho. Também gostava de deixar o meu agradecimento a todos os que trabalharam comigo no laboratório de materiais do Departamento de Geociências, e com as quais não seria possível obter os resultados pretendidos e alcançados: Mestre Cristiana Costa e Mestre Denise Terroso, que sempre demonstraram enorme interesse e colaboração em todas as fases deste estudo, como também à Mestre Cristina Sequeira e restantes funcionários do mesmo departamento. Estendo também este agradecimento a todos os Professores que me acompanharam ao longo da minha formação académica, e com isso me facultaram as ferramentas necessárias para acabar o curso. Não me esqueço dos meus companheiros e colegas de curso que sempre me acompanharam desde o início do curso até esta etapa, e aos meus amigos pelo enorme incentivo que me deram. E finalmente, não menos importante, quero agradecer à minha família, principalmente aos meus pais e aos meus avós que me ajudaram e testemunharam todo o meu percurso académico, e a quem dedico totalmente este trabalho, obrigado por terem acreditado em mim, e por nunca me terem deixado desistir.

## palavras-chave

Geologia médica; Argilas; Minerais argilosos; Glicerina; Hidrogel; Cálcio; Caulino.

## resumo

Hoje em dia, diversas argilas e minerais argilosos são usados em muitas preparações, quer para fins farmacêuticos como terapêuticos e/ou cosméticos, devido às características e propriedades que apresentam.

Neste trabalho, o principal objetivo consistiu em caracterizar a amostra esmectítica da região de Avis para que possa ser aplicada na área da geologia médica. Além disso, foram também produzidas diversas formulações com essa mesma amostra, conjuntamente com alguns aditivos, que apresentam propriedades adequadas, para melhorar as características do produto final, tais como a glicerina, o hidrogel, o cálcio e uma amostra caulinítica recolhida na região de Esposende.

Para que essa análise fosse possível, foram realizados diversos ensaios, nomeadamente mineralógicos (Difração de Raios X e a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier), granulométricos (Crivagem Via Húmida e análise da Fração Fina), Químicos (Espectrometria de Fluorescência de Raios X, pH, Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca, Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energia), físicos (Limite de Consistência, Abrasividade, Tempos de Arrefecimento e Saturação da Amostra Esmectítica em Cálcio) e ensaios térmicos (Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica e Calor Específico). Através deste conjunto de ensaios foi possível obter resultados que vão de encontro com o que se pretende neste presente trabalho e averiguar se os aditivos escolhidos e utilizados nos ensaios beneficiam ou não as características da amostra em estudo.

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que a amostra BVS em estudo apresenta elevada capacidade de troca catiónica, um pH adequado, um baixo índice de abrasividade, tempo de arrefecimento superior a 30 minutos e baixo calor específico. Quanto aos aditivos, o hidrogel foi o que revelou resultados mais promissores no sentido de beneficiação da amostra esmectítica na maioria dos ensaios realizados.

**keywords**

Medical Geology; Clays; Clay minerals; Glycerin; Hydrogel; Calcium; Kaolin.

**abstract**

Nowadays, many clays and clay minerals are used in many preparations for pharmaceutical, therapeutic and cosmetic formulations, due to their characteristics and properties.

In this work, the main objective was to characterize the smectitic sample from Avis (Benavila, Portugal) in order to its application in the medical geology field. In addition, various formulations of the same sample were also produced, along with some additives which may contribute with suitable properties for the improvement of final product characteristics', such as glycerin, hydrogel, calcium and kaolinitic sample collected in the region Esposende.

Analytical tests included mineralogical (X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Fourier Transform), grain size (Sieving Wet Process and analysis of the fine fraction), chemical (Spectrometry X-Ray Fluorescence, pH, Cation Exchange Capacity and Exchange Cations, Electronics Scanning Microscopy and Spectroscopy Energy Dispersive), physical (Consistency limit, Abrasiveness, Cooling and Saturation Times Sample smectite in calcium) and thermal tests (Differential Thermal Analysis and Gravimetric and specific heat). Through these trials was possible check whether the additives chosen and used in the tests benefit or not the characteristics of the sample under study. According to the results, it was assessed that the studied sample BVS has a high cation exchange capacity, a suitable pH, low abrasivity ability, cooling time kinetics exceeding 30 minutes, and low specific heat. Concerning the additives, the hydrogel showed higher ability on the improvement of some relevant characteristics of the initial smectitic sample.

# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. AS ARGILAS E SEU USO EM GEOLOGIA MÉDICA .....	3
2.1. Argilas: Propriedades e Tipos .....	6
2.2. Argilas enquanto Excipientes e Princípios ativos .....	8
2.2.1. Aplicações Tópicas.....	9
3. MATERIAIS.....	11
3.1. Amostra Esmectítica de Benavila (Avis) .....	11
3.2. Caracterização dos Aditivos .....	14
3.2.1. Caulino.....	14
3.2.2. Glicerina .....	15
3.2.3. Hidrogel .....	16
3.2.4. Cálcio .....	17
4. METODOLOGIA ANALÍTICA .....	19
4.1. Preparação Física.....	19
4.2. Análise Granulométrica.....	19
4.2.1. Crivagem Via Húmida .....	20
4.2.2. Análise da Fração Fina .....	21
4.3. Análise Mineralógica .....	21
4.3.1. Difração de Raios X.....	21
4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	24
4.4. Análise Química.....	25
4.4.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) .....	26
4.4.2. pH .....	27
4.4.3. Capacidade de Troca Catiônica e Catiões de Troca.....	28
4.4.4. Saturação da Amostra Esmectítica em Cálcio .....	31
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	32
4.4.6. Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) .....	33
4.5. Ensaio Físicos .....	34
4.5.1. Limite de Consistência.....	34
4.5.2. Abrasividade.....	39



4.5.3.	Tempos de Arrefecimento .....	41
4.6.	Análises Térmicas .....	42
4.6.1.	Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG) .....	42
4.6.2.	Calor Específico (DSC).....	42
4.7.	Análise Estatística.....	43
4.7.1.	Análise de Componentes Principais (ACP) .....	44
5.	RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS .....	45
5.1.	Análise Granulométrica.....	45
5.2.	Análise Mineralógica .....	46
5.2.1.	Análise por DRX .....	46
5.2.2.	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	51
5.3.	Análise Química.....	55
5.3.1.	Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) .....	55
5.3.2.	Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca.....	60
5.3.3.	pH .....	62
5.3.4.	Microscopia SEM e Análises Químicas EDS .....	63
5.4.	Ensaio Físicos .....	66
5.4.1.	Índice de Plasticidade.....	66
5.4.2.	Abrasividade .....	68
5.4.3.	Tempos de Arrefecimento .....	69
5.5.	Análises Térmicas .....	70
5.5.1.	Calor Específico (DSC).....	70
5.5.2.	Análise Térmica Gravimétrica e Diferencial (ATD/TG) .....	71
5.6.	Análise dos Componentes Principais .....	75
6.	CONSIDERAÇÕES GERAIS E PERSPETIVAS FUTURAS .....	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83

## Índice de Figuras

FIGURA 1 - UTILIZAÇÃO DAS ARGILAS EM GEOLOGIA MÉDICA.....	4
FIGURA 2 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ZONA DE AVIS (IMAGENS DO GOOGLE EARTH).....	11
FIGURA 3 - LOCAL DE RECOLHA DA AMOSTRA DE AVIS. ESTRADA NACIONAL EN 267.....	12
FIGURA 4 - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DA REGIÃO DE AVIS, CUJO LOCAL DE RECOLHA DA AMOSTRA SE ENCONTRA ASSINALADO COM UM TRIÂNGULO AMARELO NO MAPA (MAPA AMÁVELMENTE CEDIDO PELO ENG. JOÃO RIBEIRO, DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO). ....	13
FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DA ZONA DE ESPOSENDE (IMAGEM RECOLHIDA DO GOOGLE EARTH).....	14
FIGURA 6 - ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM DO CAULINO (DE REF. BQ-CP) (MAPA ADAPTADO DE GEOPORTAL.LNEG.PT). ....	15
FIGURA 7 - PROCESSO DE PENEIRAMENTO VIA HÚMIDA. DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	20
FIGURA 8 - PROCESSO DE FILTRAÇÃO E DE DESTILAÇÃO DA CTC. DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	31
FIGURA 9 - MICROSCÓPIO ELETRÓNICO DE VARRIMENTO USADO PARA ANÁLISE SEM. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CERÂMICA E VIDRO, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	32
FIGURA 10 - FALL CONE TEST USADO PARA A DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE LIQUIDEZ. DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	36
FIGURA 11 – MÉTODO DE ELABORAÇÃO DE “ROLINHOS” PARA OBTENÇÃO DO LIMITE DE PLASTICIDADE. DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	38
FIGURA 12 - DIAGRAMA DA CASAGRANDE (GOMES, 2002).....	39
FIGURA 13 - ABRASIVÍMETRO EINHELER AT-1000, UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA ABRASÃO. ....	40
FIGURA 14 - MEDIÇÃO DO TEMPO DE ARREFECIMENTO. DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	41
FIGURA 15 – PERCENTAGENS DAS FRAÇÕES $<63\ \mu m$ E $>63\ \mu m$ DAS AMOSTRAS BVS E BQ-CP, EM RELAÇÃO À AMOSTRA TOTAL. ....	45
FIGURA 16 – PERCENTAGENS DA FRAÇÃO $<2\ \mu m$ E ENTRE $60-2\ \mu m$ DAS AMOSTRAS BVS E BQ-CP, EM RELAÇÃO À AMOSTRA TOTAL. ....	46
FIGURA 17 - DIFRATROGRAMAS DAS AMOSTRAS BVS E BQ-CP. DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	47
FIGURA 18 - DIFRATROGRAMAS DAS FORMULAÇÕES DE BVS E BQ-CP EM DIFERENTES PROPORÇÕES (BVS 12 - 16). ....	48

FIGURA 19 - DIFRATROGRAMAS DAS FORMULAÇÕES BVS 17 (BVS+CÁLCIO) E BVS 20 (BVS+BQ-CP+CÁLCIO). DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	49
FIGURA 20 - DIFRATROGRAMAS DAS FORMULAÇÕES BVS COM OS ADITIVOS LÍQUIDOS (BVS 2 – GLICERINA E BVS 7 - HIDROGEL). DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	50
FIGURA 21 - ESPETROS DA AMOSTRA BVS, DAS FORMULAÇÕES BVS + GLICERINA (BVS 2) E BVS + HIDROGEL (BVS 7).....	51
FIGURA 22 - ESPETRO DA AMOSTRA BVS E DA FORMULAÇÃO BVS + BQ-CP (BVS 12).....	52
FIGURA 23 - ESPETRO DA AMOSTRA BVS E DAS FORMULAÇÕES COM SATURAÇÃO EM CÁLCIO (BVS 17, 18, 19 E 20). .....	53
FIGURA 24 - VALORES DA CTC DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO. ....	60
FIGURA 25 - VALORES DE PH OBSERVADOS NAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO.....	63
FIGURA 26 - IMAGENS DA AMOSTRA BVS REPRESENTATIVAS DO SEM. DEPARTAMENTO DE CERÂMICA E VIDRO, UNIVERSIDADE DE AVEIRO.....	64
FIGURA 27 - IMAGEM DA AMOSTRA BQ-CP REPRESENTATIVA DO SEM. DEPARTAMENTO DE CERÂMICA E VIDRO, UNIVERSIDADE DE AVEIRO.....	64
FIGURA 29 - IMAGENS DA AMOSTRA BVS SATURADA EM CÁLCIO REPRESENTATIVA DO SEM. DEPARTAMENTO DE CERÂMICA E VIDRO, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	65
FIGURA 28 - IMAGENS DA AMOSTRA BVS + GLICERINA REPRESENTATIVA DO SEM. DEPARTAMENTO DE CERÂMICA E VIDRO, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	65
FIGURA 30 - IMAGEM DA AMOSTRA BVS + HIDROGEL REPRESENTATIVA DO SEM. DEPARTAMENTO DE CERÂMICA E VIDRO, UNIVERSIDADE DE AVEIRO. ....	65
FIGURA 31 - GRÁFICO HOLTZ AND KOVACS, COM REPRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS POR FALL CONE TEST. .....	67
FIGURA 32 - VALORES DOS TEMPOS DE ARREFECIMENTO DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO.....	70
FIGURA 33 - VALORES DO CALOR ESPECÍFICO DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO.....	71
FIGURA 34 - TERMOGRAMA DAS ANÁLISES ATD (A VERMELHO) E TG (A AZUL) DA AMOSTRA ESMECTÍTICA, BVS..	73
FIGURA 35 - TERMOGRAMA DAS ANÁLISES ATD (A VERMELHO) E TG (A AZUL) DA AMOSTRA CAULINÍTICA, BQ-CP. .....	73
FIGURA 36 - TERMOGRAMA DAS ANÁLISES ATD (A VERMELHO) E TG (A AZUL) DA FORMULAÇÃO BVS + BQ-CP (50/50) (BVS 12).....	74
FIGURA 37 - TERMOGRAMA DAS ANÁLISES ATD (A VERMELHO) E TG (A AZUL) DA FORMULAÇÃO BVS + CÁLCIO (50/50) (BVS 17).....	74

FIGURA 38 - TERMOGRAMA DAS ANÁLISES ATD (A VERMELHO) E TG (A AZUL) DA FORMULAÇÃO BVS + CÁLCIO + BQ-CP (50/50) (BVS 20).....	74
FIGURA 39 - PROJEÇÃO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA AMOSTRA E FORMULAÇÕES E DOS ENSAIOS REALIZADOS (FATOR 1 VS FATOR 2). TA - TEMPO DE ARREFECIMENTO; IA - ÍNDICE DE ABRASIVIDADE; FE-OX - ÓXIDOS DE FERRO; TETOSIL DET - TETOSSILICATOS DETRÍTICOS.....	76

## Índice de Tabelas

TABELA 1 - LIMITES MÁXIMOS ESTABELECIDOS PELA HEALTH, CANADA (2012) E EUROPEAN MEDICINES AGENCY (2008) PARA ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES EM COSMÉTICOS E PRODUTOS FARMACÊUTICOS, RESPECTIVAMENTE.....	6
TABELA 2 - VALORES DE CTC DAS ESPÉCIES DE MINERAIS ARGILOSOS MAIS COMUNS EM ARGILAS (ADAPTADO DE GOMES, 2002). ....	29
TABELA 3 - VALORES DE LIMITE DE LIQUIDEZ DE ALGUNS MINERAIS ARGILOSOS (MITCHELL, 1993). ....	35
TABELA 4 - VALORES DE LIMITE DE PLASTICIDADE DE ALGUNS MINERAIS ARGILOSOS (MITCHELL, 1993). ....	37
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES POR DRX.....	47
TABELA 6 - COMPRIMENTOS DE ONDA (EM $\text{cm}^{-1}$ ) E SUAS DESIGNAÇÕES. ....	54
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO, RELATIVA AOS ELEMENTOS MAIORES (%), DETERMINADA POR FRX.....	57
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO, RELATIVAS AOS ELEMENTOS MENORES (PPM). ....	59
TABELA 9 - VALORES DOS CÂTIÕES DE TROCA (PPM) DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO. ....	62
TABELA 10 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS MÉDIAS DAS PARTÍCULAS ESMECTÍICAS ESTUDADAS OBTIDAS ATRAVÉS DA ANÁLISE EDS PARA AS DIVERSAS FORMULAÇÕES.....	66
TABELA 11 - VALORES DOS LIMITES DE LIQUIDEZ E PLASTICIDADE E RESPECTIVO ÍNDICE DE PLASTICIDADE DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO. ....	67
TABELA 12 - VALORES DE ABRASÃO E ÍNDICE DE ABRASIVIDADE DAS AMOSTRAS E FORMULAÇÕES EM ESTUDO. ....	68
TABELA 13 - CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS E OS EIXOS DA ACP. RESULTADOS DOS VALORES PRÓPRIOS E PERCENTAGEM DE VARIÂNCIA EXPLICADA PARA A AMOSTRA BVS E FORMULAÇÕES ESTUDADAS.....	75
TABELA 14 - RESUMO DOS VALORES DA AMOSTRA BVS E DOS VALORES MÍNIMO E MÁXIMO DAS FORMULAÇÕES OBTIDOS EM ALGUNS ENSAIOS FÍSICOS, QUÍMICOS E TÉRMICOS. ....	81

### 1. INTRODUÇÃO

As argilas e os minerais argilosos são, hoje em dia, incluídos em diversas preparações dermocosméticas para fins de bem-estar mas também saúde. A argila é um recurso geológico que constitui um elemento básico para diversas finalidades industriais e com uma ocorrência muito generalizada, formando-se tanto em ambiente continental como em ambiente marinho. Todavia, a argila é um material muito variado em termos de génese, textura, composição e propriedades tecnológicas, que condicionam as suas aplicações potenciais e efetivas. Muito raramente é utilizada tal como ocorre na natureza; normalmente, tem que passar por tratamentos de refinação e beneficiação através de um conjunto de ensaios tecnológicos, melhorando, desta forma, as suas propriedades e aumentando também o seu valor comercial.

É possível analisar diferentes formulações com argilas e minerais argilosos consoante as propriedades desejadas. As formulações são bastante variadas, tanto no que se refere à composição, como às cores que as argilas apresentam, pois de acordo com o tipo de material escolhido, assim se estabelecerá a sua finalidade farmacêutica, terapêutica e/ou cosmética (modo de uso e seu mecanismo de atuação). Essas características resultam da sua composição granulométrica, mineralógica, geoquímica, física e térmica.

A bentonite é uma rocha que contém alguns ou vários minerais de argila do grupo da esmectite. São consideradas como bentonite as argilas formadas a partir de rochas ou cinzas vulcânicas que sofreram transformações por milhões de anos, gerando partículas cristalinas menores que  $2\ \mu\text{m}$ . O nome bentonite tem a sua origem na descoberta de uma grande reserva desta argila, em 1898, no Ford Benton, em Wyoming (EUA), onde foi caracterizada pela primeira vez como um tipo especial de argila (Santos, 1989). Relativamente a outras argilas, a bentonite tem propriedades próprias e em grau distinto, nomeadamente a elevada capacidade de troca catiónica e superfície específica,  $\text{pH} > 6$ , reologia, permeabilidade, boa compatibilidade, etc.

A escolha do tema deste trabalho foi motivadora, uma vez que se trata de um assunto bastante atual e desafiante, pelo facto de estar em constante desenvolvimento, numa sociedade que cada vez mais procura este tipo de produtos naturais.

Assim sendo, o objetivo deste estudo compreende a caracterização de uma amostra esmectítica (referência BVS), recolhida no Concelho de Avis, para que possa ser aplicada na área da geologia

médica. Além disso, serão também produzidas formulações tendo como base a amostra BVS e a junção de alguns aditivos, sendo eles a glicerina, o hidrogel, o cálcio e um caulino (referência BQ-CP) recolhido na Região de Esposende. A escolha destes aditivos residiu nas suas características e têm como interesse investigar de que forma podem beneficiar, ou não, a amostra esmectítica em estudo considerando o seu uso no âmbito da geologia médica. As formulações produzidas serão nomeadamente para administração tópica (administração que nos interessa neste estudo). Desta forma, o objetivo consiste na análise da amostra BVS e suas formulações, através de um conjunto de ensaios importantes, que foram considerados mais adequados para a análise das suas propriedades mineralógicas, físicas, químicas e térmicas, nomeadamente a estrutura, a natureza do catião de troca e a distribuição dimensional das partículas que compõem a amostra argilosa.

A dissertação está agrupada em sete capítulos. O presente capítulo corresponde à introdução, que descreve os principais objetivos do trabalho e pretende funcionar como um enquadramento geral do tema e importância do seu estudo. O capítulo dois aborda as argilas e o seu uso na área da geologia médica, bem como as suas características, propriedades e tipos de argilas importantes para este fim, e o seu uso como excipientes ou princípios ativos em aplicações tópicas. O capítulo três faz referência aos materiais usados, nomeadamente, no que diz respeito ao seu enquadramento geográfico e geológico, bem como a descrição de alguns aspetos mais importantes dos aditivos (glicerina, hidrogel, cálcio e caulino) usados nas formulações com a amostra BVS. No capítulo quatro são descritas todas as metodologias analíticas realizadas para a análise e caracterização dos materiais e formulações, nomeadamente a preparação física das amostras, a análise granulométrica, mineralógica, química, física e térmica. No capítulo cinco são apresentados os resultados de cada um dos ensaios realizados descritos no capítulo anterior, bem como a respetiva análise e discussão. Por último, no capítulo seis são descritas algumas considerações gerais do estudo realizado e apresentadas algumas perspetivas futuras de investigação.

## 2. AS ARGILAS E SEU USO EM GEOLOGIA MÉDICA

A relação existente entre o ambiente, particularmente os materiais geológicos, os seus processos e a saúde humana/animal, motivou ao recente desenvolvimento de uma nova área da ciência chamada *Geologia Médica*.

A *Geologia Médica* é um campo científico multidisciplinar, compartilhado por especialistas de áreas e domínios científicos distintos, tal como a ciência da terra, ciência ambiental, medicina, saúde pública, biologia, bioquímica, química, farmácia, nutrição, entre muitos outros. É um complemento da Medicina Ambiental, pois é uma área que cuida dos impactos, tantos dos materiais como dos processos geológicos, na saúde do Homem e de outros animais (Gomes *et al.*, 2009).

Se por um lado, o termo *Geologia* se refere a uma área científica que não se limita aos elementos químicos e minerais que, aparentemente, são os principais fatores intervenientes e condicionantes na saúde do Homem/animal. A geologia é o estudo da Terra em termos do desenvolvimento do planeta desde a sua origem, incluindo a história da sua forma de vida, os materiais de que é feito e os processos que afetaram esses materiais. Contudo, os minerais e os elementos químicos, tanto naturais com antropogénicos têm impactos diretos (benefícios e riscos) na saúde humana, razão pela qual tanto a geoquímica, como a mineralogia, os sedimentos e a água têm uma importância fundamental. Por outro lado, o termo *Médico* refere-se à área científica da medicina, não estando exclusivamente limitada à identificação e interpretação de impactos de elementos químicos e minerais na saúde humana/animal (Gomes & Silva, 2007).

A argila é utilizada em diversas aplicações pelo Homem e caracteriza-se, em particular, pelas suas propriedades adsorventes e absorventes, variáveis em certo grau de argila para argila, em função da respetiva composição. Esta compreende minerais argilosos, tais como, a caulinite, a esmectite, a ilite e a sepiolite que são os mais frequentes; e minerais não argilosos, tais como o quartzo, o feldspato, a calcite e a goethite, também os mais frequentes entre muitos outros. São as propriedades adsorventes de todos os minerais argilosos (filossilicatos) que lhes permitem fixar ou reter, de modo reversível, determinadas moléculas ou iões. São, também, as propriedades absorventes de alguns destes minerais que permitem incluir, de modo mais duradouro, nas respetivas estruturas cristalinas, determinadas moléculas. Em suma, são estas duas propriedades da argila que justificam o seu uso pelo Homem, em aplicações farmacêuticas e terapêuticas, internas e externas (Gomes, 2002).



Existem variados tipos de argilas que podem ser usados em farmácia e cosmética, e que são estritamente controlados pelas indústrias que os usam e a administração correspondente. O uso particular dos minerais de argila para qualquer aplicação específica depende, em primeiro lugar, da estrutura (López-Galindo *et al.*, 2007).

Presentemente, verifica-se um crescente interesse e preferência, em muitos casos da saúde humana, por tratamentos envolvendo meios naturais em vez de tratamentos através de meios de medicina convencional. Das diversas terapias que usam como base a argila, as mais conhecidas e usuais são os tratamentos de peloterapia (Figura 1), geralmente sob a forma de banhos de argila/lama ou sob a forma de cataplasmas de argila quente denominados pelóides (Reis, 2005).



*Figura 1 - Utilização das argilas em geologia médica.*

As argilas, tais como, por exemplo, as esmectíticas e as cauliníticas, para serem efetivas em geologia médica, ou, mais precisamente, para que possam ser usadas na indústria farmacêutica, spas e centros estéticos, necessitam de possuir determinadas qualidades, tais como: granulometria fina, elevada superfície específica, elevada capacidade de troca catiónica, elevado calor específico, retenção de calor, fácil manuseamento e sensação agradável quando aplicada diretamente na pele (Veniale, 1996; Cara *et al.*, 2000; Veniale *et al.*, 2004; Carretero *et al.*, 2006; Veniale *et al.*, 2007; Carretero & Pozo, 2007).

Desta forma, as argilas, sendo produtos naturais relativamente frágeis, requerem uma manipulação apropriada, de modo a manterem todas as suas propriedades intactas. São objeto de exploração industrial que implicam um determinado número de operações antes de serem postas à venda em

lojas especializadas ou em farmácias (extração, secagem, trituração, etc.). Mesmo tendo em conta a modicidade dos preços, são preferíveis a todas as outras formas (Reis, 2005).

Porém, um material argiloso pode conter, na sua composição química, elementos claramente nocivos para a saúde, como é o caso de alguns metais pesados, tornando-se essencial o estudo da presença destes elementos tóxicos.

Muitos dos metais pesados não são permitidos como ingredientes em produtos farmacêuticos e cosméticos, uma vez que podem causar danos à saúde do usuário. No entanto, por vezes são encontrados nos produtos como impurezas, por existirem na natureza. É necessário averiguar os limites apropriados dessas impurezas com propriedades toxicológicas significativas em produtos cosméticos e também farmacêuticos, tais como, o Chumbo (Pb), o Arsénio (As), o Cádmio (Cd), o Mercúrio (Hg) e o Antimónio (Sb). Estes metais pesados podem ser encontrados naturalmente no ambiente, nomeadamente nas rochas, nos solos e na água, e em pigmentos e outras matérias-primas em todas as indústrias. Estas substâncias acabam nos produtos que consumimos e que usamos todos os dias, e desta forma, a exposição cutânea deverá ser a via mais importante para os produtos cosméticos e terapêuticos, uma vez que a maioria destes é aplicada sobre a pele. Todavia, a absorção cutânea destes metais pesados é tipicamente baixa, com a absorção de elementos individuais influenciados por uma série de fatores, incluindo as propriedades físico-químicas das misturas. Outros metais, como por exemplo o Selénio (Se), o Crómio (Cr) e o Bário (Ba) podem também estar presentes como impurezas neste tipo de produtos. No entanto, os riscos associados à toxicidade relativamente a essas substâncias são considerados menos significativos do que para o Pb, As, Cd, Hg e Sb. Por conseguinte, os limites de impurezas nestes produtos não têm sido desenvolvidos para estes metais.

A avaliação da absorção dérmica de um elemento em produtos cosméticos e terapêuticos é bastante complexa e depende essencialmente da concentração do produto, da quantidade aplicada, do tempo em que o produto é deixado sobre a pele e da presença de emolientes no produto cosmético. Porém, dada a complexidade e dos reduzidos estudos de absorção cutânea, a determinação dos limites dos metais pesados de risco aqui considerados, é um grande desafio.

Atualmente, não existem padrões internacionais para o conteúdo em impurezas nos produtos cosméticos e farmacêuticos; no entanto, foram realizados testes para determinar os teores máximos de metais pesados admissíveis. Considerando a avaliação de alguns materiais estudados, com potencialidade para serem utilizados para efeitos de cuidados de saúde, os principais cuidados devem ser tomados em relação ao conteúdo dos seguintes elementos químicos perigosos para a

saúde humana, ou seja, o As, o Cd, o Pb, o Sb, o Cr, o Cu (Cobre), o Mn (Manganês), o Ni (Níquel), o V (Vanádio) e o Zn (Zinco). Com base nos documentos da Health, Canada (2012) e da European Medicines Agency – EMEA (2008) determinou-se que os níveis de metais pesados em produtos cosméticos e uso medicinal acima dos valores considerados na tabela 1 são considerados evitáveis devido à natureza ubíqua desses elementos, e portanto, devem ser removidos sempre que tecnicamente viável.

*Tabela 1 - limites máximos estabelecidos pela Health, Canada (2012) e European Medicines Agency (2008) para elementos químicos presentes em cosméticos e produtos farmacêuticos, respetivamente.*

Elemento	Limites máximos (ppm)
As	3 <sup>(1)</sup>
Cd	3 <sup>(1)</sup>
Cr	25 <sup>(2)</sup>
Cu	250 <sup>(2)</sup>
Hg	3 <sup>(1)</sup>
Mn	250 <sup>(2)</sup>
Mo	25 <sup>(2)</sup>
Ni	25 <sup>(2)</sup>
Pb	10 <sup>(1)</sup>
Sb	5 <sup>(1)</sup>
V	25 <sup>(2)</sup>
Zn	1300 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Health, Canada; <sup>(2)</sup> European Medicines Agency.

### 2.1. Argilas: Propriedades e Tipos

Segundo o conceito adotado pelo Comité de nomenclatura da AIPEA (Association Internationale pour L'Étude des Argilles) em conjunto com a CMS (Clays Minerals Society), define-se argila como um material natural composto, fundamentalmente, por minerais de grão fino ( $<2\ \mu\text{m}$ ), principalmente filossilicatos hidratados (minerais argilosos), que apresenta geralmente comportamento plástico e que endurece após secagem ou cozedura (Gomes, 2002).

A argila constitui um material geológico que ocorre na superfície da crosta terrestre ou próximo desta, e pode estar presente em rochas, solos, água e no ar, ou em suspensão na água dos oceanos, mares, lagos, lagoas, rios e pântanos, assim como em depósitos de fundo deste meios ambientes (Gomes *et al.*, 2009; Reis, 2005).

Além das argilas, também existem os minerais argilosos constituintes e característicos das argilas, geralmente cristalinos, que quimicamente são alumino-silicatos hidratados, podendo conter catiões, tais como Al, Mg, Fe, Ca, K, entre outros, que estruturalmente se apresentam em camadas

e folhas ou ainda, mais raramente, em cadeias ou fitas. São recursos minerais ubíquos, portanto de fácil acesso. Estes minerais contêm boas propriedades, justificando a sua incorporação em formulações farmacêuticas e cosméticas, bem como em aplicações em peloterapia e lamaterapia (Gomes & Silva, 2007). Contudo, para além dos minerais argilosos, estão sempre presentes os minerais não argilosos, que geralmente constituem partículas mais grosseiras (Reis, 2005).

De um modo geral, a presença de minerais não argilosos nas argilas contribui para a atenuação das características dos minerais argilosos que as compõem, uma vez que estes minerais se constituem em partículas granulares (siltes, areias e seixos) cujas propriedades e comportamentos se opõem aos característicos dos minerais argilosos. Quando se pretende estudar mais aprofundadamente as argilas ou os materiais argilosos, é importante ter presente os aspetos químicos e físicos que suportam e fundamentam a diversidade dos comportamentos. Só assim se pode proceder a uma avaliação efetiva dos fatores intrínsecos e circunstanciais que influenciam os comportamentos (Gomes, 1988).

### Propriedades

As propriedades das argilas têm vindo a ser alvo de um estudo aprofundado durante a última década pela diversidade que estes materiais apresentam para uma grande variedade de fins. As suas propriedades mais importantes são a granulometria e a granularidade, a superfície específica, a capacidade de troca catiónica, a viscosidade, a plasticidade e o endurecimento após a secagem ou cozedura (Velho, 2005). Os procedimentos laboratoriais adotados para a análise destas propriedades serão apresentados no capítulo quatro referente às metodologias analíticas.

### Tipos

É importante conhecer as diferentes variedades de argilas existentes, a fim de poder escolher e utilizar aquela ou aquelas que forem mais convenientes para uso farmacêutico, cosmético ou terapêutico, nomeadamente na peloterapia.

Tendo em conta a relação entre os processos de formação das argilas e o seu modo de ocorrência, é possível fazer-se uma primeira distinção, segundo o seu tipo de formação geológica, ou seja, argilas residuais ou primárias e argilas sedimentares ou secundárias.

As argilas residuais ocorrem no lugar em que se formaram, onde as rochas mães (magmática, metamórfica ou sedimentar) cristalizadas se decompuseram por alteração física e química, transformando-se em materiais finos pulverulentos. Por isso, esses depósitos apresentam-se com

concentrações elevadas, ocorrendo em relevos mais ou menos acentuados. Em contrapartida, as argilas sedimentares ocorrem a uma distância maior ou menor do local de formação, a partir de uma rocha mãe, formando-se através de determinados minerais argilosos, surgindo em zonas de altitude relativamente baixa, como vales e planícies. São exemplo de depósitos de argila residual, o caulino residual e a bentonite. A complexidade e variabilidade destes materiais devem-se à variação quantitativa e qualitativa dos minerais argilosos e não argilosos, à variação da distribuição dimensional das partículas minerais que as formam e às suas características texturais. Todos estes fatores dificultam a classificação das argilas, afirmando que não existem duas argilas iguais (Gomes, 2002).

### 2.2. Argilas enquanto Excipientes e Princípios ativos

Hoje em dia, uma vasta gama de argilas e minerais argilosos são utilizados em formulações para aplicações tópicas, tirando vantagem dos seus benefícios dermatológicos e cosméticos (Gomes *et al.*, 2009). Desta forma, estes geoprodutos podem ser usados como ingredientes ativos ou excipientes em diversas preparações. Para isso, devem preencher um certo número de exigências relativas à segurança e à estabilidade, devendo apresentar principalmente inocuidade microbiológica e nenhuma ou baixa toxicidade. A presença de alguns elementos, mesmo em quantidades vestigiais, pode representar uma ameaça potencial para o paciente. Devido à sua elevada área superficial específica e à capacidade de troca iónica os minerais de argila possuem uma elevada capacidade de absorção o que pode causar a acumulação de elementos traço e radionuclídeos. Claramente, estes minerais não devem ser tóxicos para os humanos. Contudo, ainda há pouca informação sobre o seu conteúdo em minerais de argila usados para fins farmacêuticos e cosméticos (López-Galindo *et al.*, 2007). Desta forma, as empresas têm-se voltado para o desenvolvimento de formulações com bases nestes materiais naturais com desempenhos diferenciados. Assim sendo, como princípio ativo, os minerais de argila podem ser administrados em aplicações orais como antiácidos, protetores gastrointestinais, antidiarreicos, laxantes osmóticos orais, homeostáticos, eméticos diretos, antianémicos e suplementos minerais, ou parenteralmente como antianémicos e homeostáticos. Eles podem ser administrados topicamente como antissépticos, desinfetantes, protetores dermatológicos, anti-inflamatórios, anestésicos locais, redutores queratolíticos e gotas de olhos descongestionantes. Na indústria cosmética mineral são usados como protetores solares bem como em pastas dentífricas, cremes, pós e emulsões, sais de banho e desodorizantes (Carretero & Pozo, 2010).

Os excipientes são definidos como minerais inertes usados como ajudantes em formulações em produtos farmacêuticos e cosméticos. Além disso, determinam a consistência, a forma e o volume destas preparações, em certos usos medicinais (Gomes & Silva, 2007).

Das 4500 espécies de minerais conhecidas, apenas 30 são usadas na indústria farmacêutica e cosmética. A maioria dos minerais está dividida pelos seguintes grupos: óxidos (rutilo, zincite, periclase, hematite, maghemite, magnetite); hidróxidos (brucite, hidrotalcite); carbonatos (calcite, magnesite); sulfatos (gesso, anidrite); cloretos (halite, silvite); fosfatos (hidroxiapatite); filossilicatos (esmectite, paligorskite, sepiolite, caulino, talco e mica); e, recentemente, tetossilicatos (zeólitos). Dentro do grupo dos minerais argilosos, a esmectite, a saponite e a hectorite são as espécies mais amplamente utilizadas. Contudo, tratamentos purificantes, tais como o fracionamento da dimensão da partícula, tratamentos termais, e ativação ácida, melhoram as propriedades físicas e físico-químicas destes minerais (Carretero & Pozo, 2010).

A maioria das substâncias cristalinas usadas quer como ingredientes ativos ou excipientes, são sintéticos análogos aos minerais que ocorrem naturalmente (Carretero & Pozo, 2010). Poucos são os minerais naturais usados em aplicações na geologia médica e o recurso a este é devido à sua abundância e baixo custo (e.g. calcite, halite, gesso), ou porque a sua síntese é complicada e dispendiosa (e.g. minerais de argila).

### 2.2.1. Aplicações Tópicas

As formulações para administração tópica são os produtos aplicados no exterior do corpo, numa porção limitada da mesma. E desta forma, as argilas e os minerais argilosos podem estar incluídos em protetores dermatológicos, protetores solares, produtos para limpeza de pele, produtos cosméticos, champôs, entre outros. (Maesen *et al.*, 2010).

Relativamente aos protetores dermatológicos, estes são geralmente pós, cremes e pomadas que protegem a pele contra agentes externos. Os minerais argilosos usados para este fim são a caulinite, o talco e a esmectite que, devido ao seu poder absorvente, são substâncias capazes de aderir à pele, formando uma película que a protege mecanicamente contra agentes físicos ou químicos externos. Além disso, alguns destes minerais também têm uma ação refrescante, criando uma grande superfície para a sua evaporação, que por sua vez, promove uma ação antisséptica suave, pois cria um meio pobre em água, desfavorável para o desenvolvimento de bactérias (Carretero & Pozo, 2010; Gomes *et al.*, 2009). Esta última ação é reforçada pela capacidade destes minerais

absorverem substâncias dissolvidas e suspensas, tais como gorduras, toxinas e até bactérias ou vírus.

O uso de palygorskite como um protetor dermatológico não é aconselhável e eles praticamente não aparecem em qualquer formulação farmacêutica devido às atuais dúvidas existentes quanto ao seu possível efeito cancerígeno quando inalado, embora haja alguns autores que sustentam a não toxicidade nem perigosidade desses minerais (McConnochie *et al.*, 1993; Santaren & Alvarez, 1994; Governa *et al.*, 1995).

Já os cosméticos podem ser aplicados em zonas exteriores do corpo humano (tais como cara, lábios, cabelo, dentes), tendo como funções limpar, proteger e melhorar tanto o aspeto como o cheiro. São produtos que podem incorporar minerais argilosos ou outros nas suas formulações (Gomes & Silva, 2009). Os minerais argilosos são usados como princípios ativos em cosméticos, devido ao seu alto nível absorção de substâncias como gorduras, toxinas, etc. Portanto, eles são recomendados para processos inflamatórios, tais como acne, furúnculos, úlceras, e também utilizados em cremes, pós, emulsões, como antitranspirantes e para dar opacidade à pele, remover o brilho e cobrir manchas. Os minerais argilosos, como a caulinite, a esmectite, o talco e a palygorskite são usados para fins farmacêuticos e cosméticos, embora o uso dos dois últimos seja recomendado apenas em preparações líquidas (cremes, emulsões, etc.) (Galindo *et al.*, 2006; Viseras *et al.*, 2007).

Alem disso, existem minerais argilosos que são usados como filtros em protetores solares, uma vez que possuem um bom poder de absorção da radiação ultravioleta ou um elevado índice de reflexão da mesma. Neste último caso, encontram-se minerais tais como a caulinite e o talco (Viseras *et al.*, 2007; Carretero & Pozo, 2010).

As formulações exfoliantes podem ser usadas na limpeza da pele, pois possuem um componente abrasivo que facilita a remoção das células mortas e eliminação das secreções sebáceas. Podem também ser usadas em tratamentos de doenças como a acne. Existem minerais, como é o caso da caulinite e da esmectite, que funcionam como agentes exfoliantes (Schwartz, 2010). As máscaras faciais argilosas são formulações que contêm mais de 25 % de fase sólida dispersa num líquido, sendo por isso, consideradas pastas. Estas devem ser macias, secar rapidamente após a sua aplicação e apresentar boa adesão cutânea. Além disso, devem ser dermatologicamente inócuas, não tóxicas e devem essencialmente limpar a pele. As máscaras faciais contendo caulinite são mais adequadas na remoção de impurezas, apresentando bom poder desengordurante (Ferreira *et al.*, 2009).

## 3. MATERIAIS

Neste capítulo serão referidos e abordados os materiais utilizados na presente investigação, nomeadamente a amostra esmectítica da região de Avis, assim como os aditivos escolhidos para as formulações, sendo eles o caulino de Esposende, a glicerina, o hidrogel e o cálcio.

### 3.1. Amostra Esmectítica de Benavila (Avis)

A área em estudo, correspondente ao maciço ígneo de Benavila, localiza-se nas proximidades da zona de Avis, mais precisamente em Benavila, Distrito de Portalegre. Apresenta cerca de 7 km de comprimento (E-W) e 4 km de largura, ocupando uma área de cerca de 40 km<sup>2</sup> (Figura 2). A área do Concelho de Avis é de sensivelmente 66,51 km<sup>2</sup>, e é abrangida pela folha 32-3 da Carta Militar de Portugal 1:50 000, publicada pelo Instituto Geográfico do Exército.

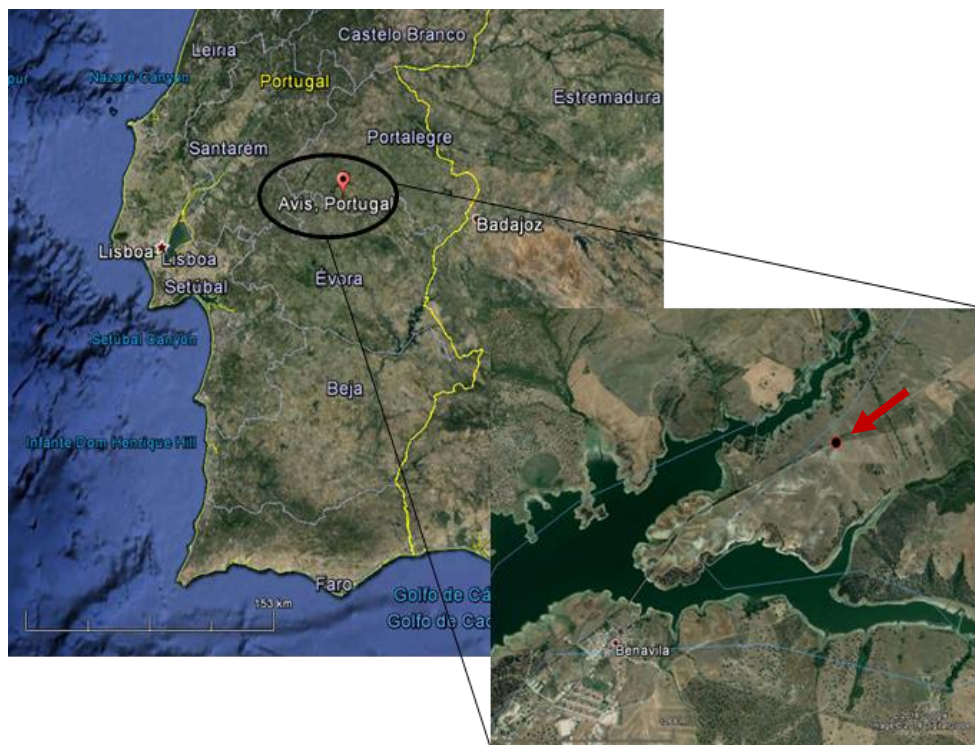


Figura 2 - Localização geográfica da zona de Avis (Imagens do Google Earth).

A recolha das amostras realizou-se ao longo da estrada nacional EN 267, zona de pouco tráfego onde a rocha alterada é muito argilosa e emerge com espessuras que rondam, em média, os 6,5 m (Figura 3).





*Figura 3 - Local de Recolha da Amostra de Avis. Estrada nacional EN 267.*

Do ponto de vista geológico, a região abrangida pela carta geológica de Ponte de Sôr (folha 32-A, na escala de 1/50000), de que faz parte o maciço de Benavila, apresenta a morfologia típica do Alto Alentejo: é essencialmente planáltica, de onde sobressaem pequenos relevos (Figura 4). A drenagem desta área é feita pela Ribeira de Seda, que tem como recursos de água tributário, as Ribeiras de Terrujo e de Sarrazola (Carvalho *et al.*, 1980). Caracteriza-se pela diversidade de tipos petrográficos ali existentes: granitos, granodioritos, monzonitos, dioritos e gabros olivínicos, embora em afloramento pouco extenso. Além de numerosos filões existem também muitos encraves de natureza félsica, nomeadamente os monzonitos, sempre mais básicos do que a rocha granitóide encaixante.

O afloramento ígneo de Benavila situa-se junto da Ribeira de Seda, a Sudeste de Ponte de Sôr, implantado em terrenos do Silúrico inferior. O contacto com estes terrenos só é observável a Leste e Oeste, por estar parcialmente coberto por depósitos da Bacia Terciária do Tejo. Estes depósitos são constituídos por "arenitos argilosos e margosos de tonalidade esverdeada, de fácies continental, provavelmente miocénicos" (Carvalho *et al.*, 1980). As características petrográficas das rochas de Benavila levam a considerá-las semelhantes às dos maciços vizinhos de Ervedal, Fronteira e St<sup>a</sup> Eulália. No entanto, as rochas desta região, tal como as de St<sup>a</sup> Eulália, são mais diversificadas que as dos dois primeiros maciços citados, por se verificar, também, a presença de gabros (Gonçalves, 1978). O maciço é cortado por diversos filões, de direção NW-SE, que, na maioria, são de rocha granítica. Por erosão da rocha encaixante, que se apresenta muito alterada, estes filões deram origem a uma série de lombas, mais ou menos paralelas, cortadas pela estrada a SE do Monte da Cumeada. Além destes filões de grão fino e médio, leucocráticos, vêem-se outros de textura aplítica e alguns quartzosos, pouco espessos, que nalguns locais se interseitam com aspetos

de redes. Este maciço atravessou xistos silúricos, muito metamorfizados no contacto W, mas sem vestígios de metamorfação a E. A Norte e a Sul os contactos não são visíveis, devido à cobertura de sedimentos cenozóicos. É constituído por granitóides, dioritos quártzicos e gabros, que têm como característica comum a presença de anfíbola hornblênica de cor verde, apresentando, em todas as rochas, o mesmo tipo de alteração (Canilho, 1992).

O Instituto Geológico e Mineiro de Portugal, num estudo realizado por Pereira (1993), refere estes materiais argilosos de génese residual como “bentonites muito puras com características tecnológicas relevantes e condições de exposição e exploração difíceis”.

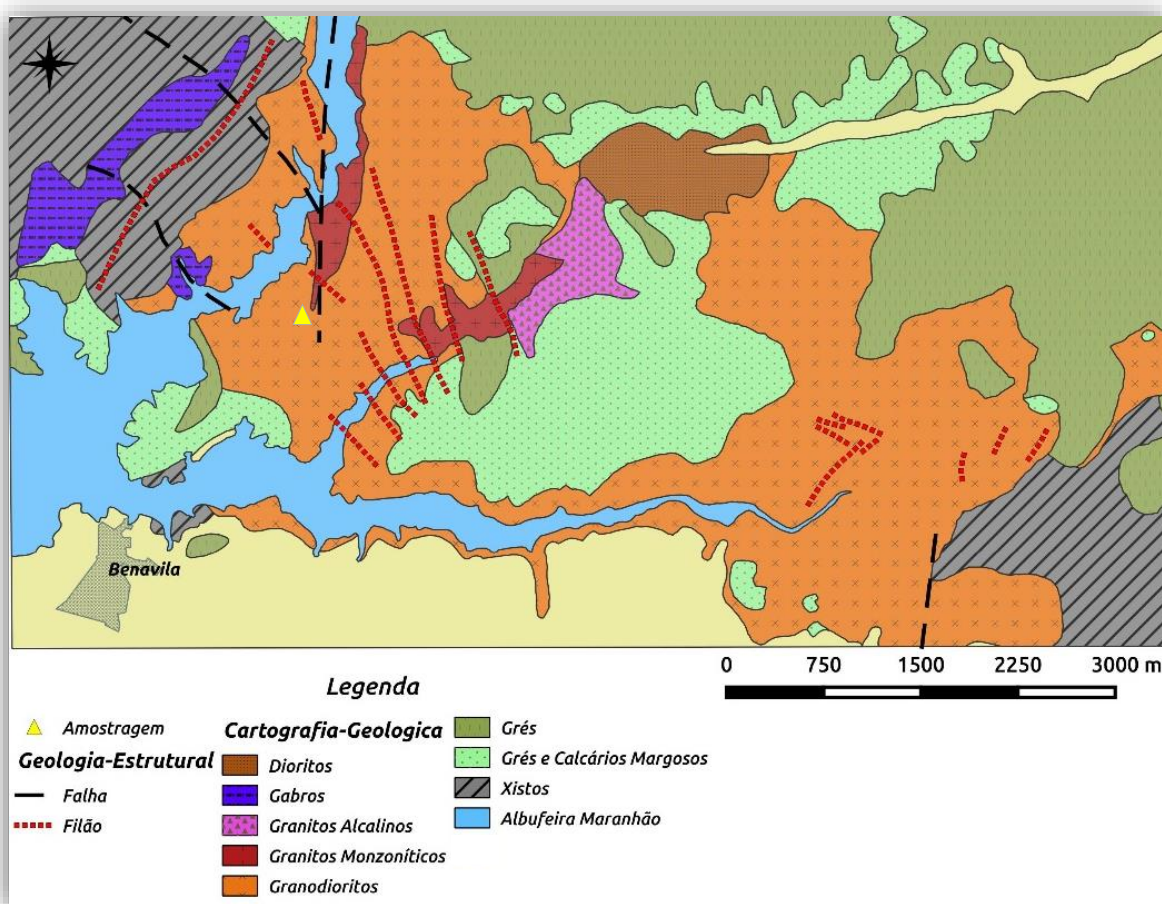


Figura 4 - Enquadramento geológico da Região de Avis, cujo local de recolha da amostra se encontra assinalado com um triângulo amarelo no mapa (mapa amavelmente cedido pelo Eng. João Ribeiro, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro).

## 3.2. Caracterização dos Aditivos

### 3.2.1. Caulino

A área onde a amostra caulinítica foi recolhida localiza-se na Freguesia de Vila Chã, no Norte de Portugal, no Concelho de Esposende, limitado a Norte por Viana do Castelo, a Sul pela Póvoa de Varzim e a Nascente por Barcelos. A Poente, o limite natural é o litoral atlântico que banha o Concelho numa extensão de aproximadamente 14 km.

A área do Concelho é de aproximadamente 95,18 km<sup>2</sup>, representando 3,4 % da área total do Distrito de Braga e é abrangida pela folha 54 da Carta Militar de Portugal 1:25 000, publicada pelo Instituto Geográfico do Exército.

O local de recolha do caulino (referência BQ-CP) localiza-se, portanto, a Este da IC1 (A28) e está inserida numa área predominantemente florestal, visível na figura 5.

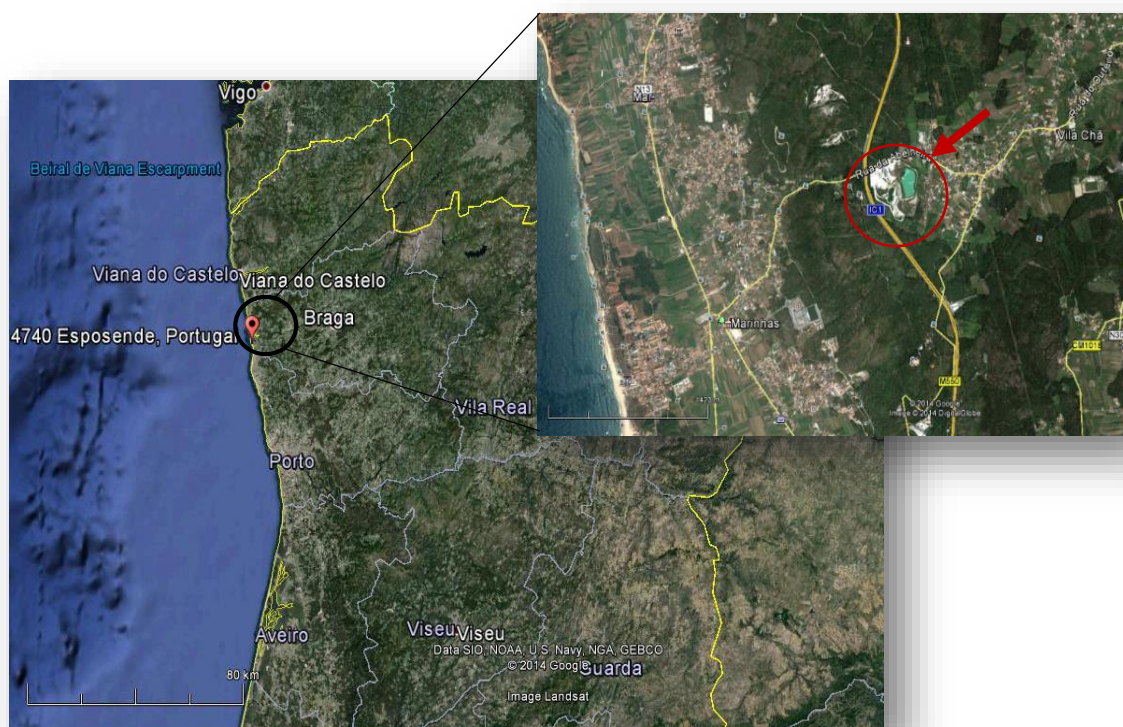


Figura 5 - Localização geográfica da zona de Esposende (Imagem recolhida do Google Earth).

Sob o ponto de vista geológico, a região abrangida pelo mapa de Barcelos, na carta geológica de Portugal, na escala de 1/5000, da folha 5 C, é medianamente acidentada, com ampla orla litoral,



vales abertos e diversos alvéolos de erosão que abrem largas clareiras intensamente agricultadas, circundadas de relevos cobertos de pinhais (Figura 6).

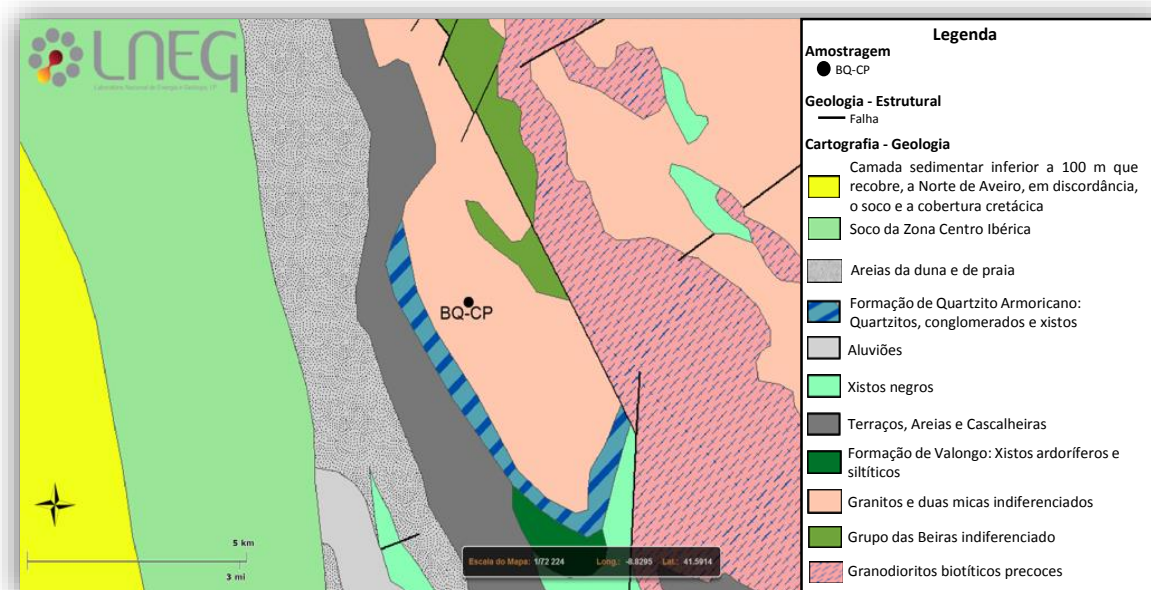


Figura 6 - Enquadramento geológico do local de amostragem do caulino (de ref. BQ-CP) (Mapa adaptado de Geoportal.lneg.pt).

A zona em estudo faz parte da Zona Centro Ibérica (ZCI) e é formada por granitos de duas micas indiferenciados, correspondente a rochas magmáticas intrusivas (granitóides de duas micas com restitos), com intrusões plutónicas orogénicas sintectónicas. Encontra-se limitado a Este pelo grupo das beiras indiferenciado, do Complexo Xisto-Grauváquico das Beiras (Câmbrio) e por Granodioritos biotíticos precoces, rochas magmáticas intrusivas que apresentam granitóides relacionados com cisalhamentos dúcteis, com intrusões plutónicas Orogénicas Sintectónicas relativamente a F3. A Sul e Oeste da região está a formação do Quartzito Armoricano (quartzitos, conglomerados e xistos), do Ordovício do Douro-Beiras (Ordovício inferior, Paleozóico, Fanerozóico), ao passo que a Oeste e Noroeste, encontram-se terraços, areias e cascalheiras, de depósitos de cobertura da Orla Ocidental da zona da Cobertura Cenozóica (Cenozóico, Quaternário, Plistocénico). Estas formações têm idades compreendidas entre o Cenozóico, Quaternário e o Câmbrio.

#### 3.2.2. Glicerina

Quimicamente, a glicerina ou também designado glicerol é um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático, 1,2,3-propanotriol. A presença de três grupos hidroxila na estrutura da glicerina é responsável pela solubilidade em água e pela sua natureza higroscópica. É um líquido

incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímicas e solúvel em água e em álcool (Beatriz *et al.*, 2011). Este aditivo é uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas para o Homem (Pagliaro & Rossi, 2008). Comercialmente recebe, frequentemente, o nome de glicerina e foi preparado pela primeira vez por Carl W. Scheele (químico sueco), em 1779. Desde 1948, aproximadamente, a glicerina é produzida sinteticamente a partir de matérias-primas petroquímicas. Tem inúmeras aplicações na indústria, sendo que a maior parte do seu consumo está associada à cosmética e a aplicações farmacêuticas (Pagliaro, 2007). É usada nos cosméticos por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor. Além disso, os processos de produção são de baixa complexidade tecnológica.

Os cosméticos hidratantes são capazes de restabelecer o conteúdo hídrico da pele desidratada, protegê-la e proporcionar as condições necessárias à recuperação das suas propriedades naturais. A glicerina (humectante) é exemplo de uma substância com propriedades hidratantes. As substâncias humectantes, como a glicerina, não devem ser utilizadas isoladas na pele, pois o seu grande poder higroscópico tanto pode retirar a água da atmosfera como da própria epiderme, dependendo do estado higrométrico do ar (humidade relativa). Contudo, impede a evaporação rápida, uma vez que é aplicada sobre a pele (Oliveira, 2009).

Na maioria dos casos, a pele desidratada pode ser tratada, adequadamente, com a aplicação diária de produtos hidratantes, o que faz desta classe de cosméticos a mais comumente utilizada a nível tópico (Eduardo, 2002).

Assim sendo, atendendo às propriedades que a glicerina apresenta, recorreu-se a este material para que constituísse um aditivo à amostra esmectítica, BVS, tendo sido utilizado o Glycerin z.A., BAKER ANALYZED® Reagent, lote 9625610013.

#### **3.2.3. Hidrogel**

O hidrogel é um material macio composto por uma rede polimérica tridimensional capaz de reter uma grande quantidade de água, o que pode assegurar as suas formas, mas mostrar alguma deformabilidade. Uma vez que um hidrogel tem semelhanças estruturais com os tecidos do corpo, tem sido amplamente utilizado como um biomaterial para uma gama diversificada de aplicações (Roy, 2003; Hennink & Van Nostrum, 2002). Por exemplo, sistemas de administração de fármacos à base de hidrogel são de grande interesse, uma vez que pode ser facilmente modificado de modo a ajustar as suas características (Peppas, 1993).

Pode ser classificado como natural, sintético ou híbrido, dependendo da fonte dos polímeros constituintes. O seu uso tem aumentado muito e hoje em dia estes são favorecidos numa ampla gama de aplicações biomédicas e farmacêuticas, devido às propriedades mecânicas que apresentam, nomeadamente a capacidade de retenção de água e permeabilidade, ou seja, são capazes de absorver uma grande quantidade de água na sua estrutura sem se dissolverem (Abreu, 2008). São sensíveis à temperatura e têm ganho atenção considerável no campo farmacêutico devido à capacidade destas substâncias para aumentar ou diminuir de volume como resultado da alteração da temperatura do fluido circundante (Peppasa *et al.*, 2000). Geralmente, possuem uma boa biocompatibilidade desde a sua superfície hidrofílica, têm uma energia livre interfacial baixa quando em contato com fluidos corporais, o que resulta numa baixa tendência para aderir a superfícies como proteínas e células. Além disso, a natureza flexível e elástica de hidrogéis minimiza a irritação no tecido envolvente (Anderson & Langone, 1999; Smetana, 1993).

Atendendo às premissas anteriores, contemplou-se, na presente investigação, a preparação de formulações com hidrogel usando o composto Gel para Ultrasons, DAHLHAUSEN, lote 26.04.007. Este Gel é usado para ultrassons, composto para Scaning e terapia de Ultrasson.

#### 3.2.4. Cálcio

O corpo humano contém mais cálcio do que qualquer outro mineral, e sendo este um regulador de todos os órgãos do corpo, a pele não é exceção, uma vez que é o maior órgão do corpo humano. A epiderme é a camada superior ou mais externa da pele e é nesta que as células precisam de cálcio em maior quantidade (Reynolds, 2012).

O cálcio, sendo o mineral mais abundante no corpo humano, apresenta inúmeros benefícios na saúde da pele, nomeadamente, na renovação celular, pois a falta de quantidade adequada deste componente na pele é um dos motivos pela qual a pele se vai tornando mais fina e frágil com o avançar da idade biológica, na regulação da barreira lipídica protetora e na proteção antioxidante contra danos do ADN. Assim, uma deficiência em cálcio pode manifestar-se num enrugamento prematuro, num aumento da tendência para desenvolver cancro da pele e numa debilidade deste elemento a nível dos ossos e dos dentes. Um dos outros benefícios do cálcio é o efeito que este tem sobre o sistema nervoso central, minimizando os efeitos do stress sobre o corpo, e consequentemente sobre a pele. Para este trabalho, foi utilizado o método de saturação do cálcio através do reagente cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ).



### 4. METODOLOGIA ANALÍTICA

Neste capítulo, será descrita a preparação física das amostras recolhidas em campo, nomeadamente da amostra esmectítica, BVS, e da amostra caulínica, BQ-CP (que será usada como aditivo), bem como as respetivas metodologias adotadas para a análise das amostras e formulações em estudo, nomeadamente no que diz respeito às suas propriedades granulométricas, mineralógicas, químicas, físicas e térmicas.

Para uma melhor organização do trabalho, foi estabelecido um esquema geral (Anexo I) contemplando dezanove formulações para serem analisadas em cada um dos ensaios determinados assim como a análise individual da amostra esmectítica de Avis (BVS) em estudo. Cada formulação consiste numa razão (50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10) entre a amostra BVS e um dos quatro aditivos, caulino (BQ-CP), hidrogel, glicerina e cálcio, sendo que os valores mais elevados nas proporções referidas se referem à amostra esmectítica.

#### 4.1. Preparação Física

A fase seguinte à recolha das amostras em campo consistiu no seu tratamento, onde as amostras foram secas numa estufa, a cerca de 50°C.

#### 4.2. Análise Granulométrica

A importância da análise granulométrica advém da indicação da percentagem da fração da amostra total, onde predominam os minerais com fração inferior a  $<2\ \mu m$  (minerais argilosos). Essa percentagem controla em grande medida, as propriedades exibidas por esse material. A determinação da distribuição granulométrica das partículas é também relevante, uma vez que esta é indicadora dos tipos de minerais predominantes, podendo-se, assim, inferir das propriedades dessa fração argilosa e da sua preponderância nas propriedades e no comportamento da argila.



### 4.2.1. Crivagem Via Húmida

O fracionamento das amostras recolhidas em campo corresponde a uma fase importante do trabalho, pois irá influenciar todos os seguintes processos, nomeadamente através da escolha da fração. A crivagem via húmida foi realizada com o auxílio de um peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com malha de  $63\ \mu\text{m}$ . Através deste processo obteve-se indicação do rendimento granulométrico das frações superior e inferior a  $63\ \mu\text{m}$ .

Antes da peneiração via húmida, homogeneizou-se a amostra, previamente pesada, com água destilada, com auxílio do agitador (Heidolph). A suspensão foi, em seguida, vertida para o respetivo peneiro, onde só as partículas (suspensão) inferiores a  $63\ \mu\text{m}$  passaram com o auxílio de um funil para um recipiente, devidamente referenciado (Figura 7), ao passo que, as restantes partículas de tamanho superior ficaram retidas no mesmo peneiro. O processo repetiu-se até a água começar a ficar limpa, sinal, que já não havia fração  $<63\ \mu\text{m}$  em suspensão, e por fim os contentores com a amostra crivada foram levados para a estufa a secar a cerca de  $50\ ^\circ\text{C}$ , para em seguida as duas frações obtidas serem pesadas e assim calcular o rendimento da amostra.



*Figura 7 - Processo de peneiramento via húmida. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.*

Para a obtenção das percentagens das frações anteriores, procedeu-se ao cálculo do *rendimento*, que consistiu em calcular as suas percentagens (em gramas), a partir da seguinte equação:

$$Rend = \frac{pf}{pi} * 100$$

Rend – Rendimento em percentagem;

Pf – Peso da fração granulométrica, seca (g);

Pi – Peso da toma inicial, seca (g).

### 4.2.2. Análise da Fração Fina

Posteriormente, foi efetuada a distribuição granulométrica da fração inferior a 63  $\mu m$ , através de um analisador de tamanho de partículas com fonte de raios X, modelo Sedigraph 5100, que funciona segundo o método da sedimentação. Este aparelho utiliza um feixe raios X de baixa energia e um detetor para determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes) numa célula que contém um líquido de sedimentação (hexametáfosfato de sódio a 1 %). O tamanho das partículas é registado como um diâmetro esférico equivalente (d.e.e.).

## 4.3. Análise Mineralógica

### 4.3.1. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é o método analítico mais utilizado na quantificação dos minerais argilosos. É uma técnica que só por si fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes na argila (Gomes, 1988).

Os raios X foram descobertos em 1985 pelo físico alemão W. K. Roentgen. São radiações eletromagnéticas da mesma natureza das radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. Os comprimentos de onda dos raios X são cerca de 1000 vezes menores que os comprimentos de onda luz visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiações (Terroso, 2005). As redes cristalinas atuam como redes de difração de raios X, dado que os comprimentos de onda destes raios X são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas. Como a cada espécie mineral corresponde uma estrutura cristalina específica, logo, cada espécie mineral tem um modelo de difração específico, quando bombardeada por um feixe

de raios X com determinado comprimento de onda, dependente da natureza do anticátodo do tubo de raios X utilizado (Gomes, 1979).

Numa substância, os átomos dispõem-se regularmente numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticuladas são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal atua como uma rede de difração de raios X. Em determinadas condições, os eletrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente dando origem a que, em certas direções, as ondas difundidas estejam em fase simultaneamente. Em resultado da difração originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto, são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento.

Neste método utiliza-se um detetor muito sensível aos raios X para receber a radiação difratada. Os registos difratométricos ou difratogramas traduzem diretamente a intensidade das riscas de difração, os picos, em função do ângulo de difração  $2\theta$ . Nos programas de medida, feitos pelo utilizador, são definidos os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, o ângulo  $2\theta$  inicial e o final do varrimento, o comprimento de onda da radiação, a seleção da altura de impulsos, o tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), a velocidade de varrimento, a constante de tempo, a escala de registo e a velocidade do papel de registo (Terroso, 2005).

O método analítico utilizado nos estudos realizados foi o método das poeiras cristalinas, sendo o gráfico o modo de registo (técnica de difratometria de pós).

Para a obtenção dos difractogramas dos agregados não orientados e orientados utilizou-se um difractor Philips/Panalytical X'Pert-Pro MPD constituído por um gerador PW 3040 e um goniómetro PW 3050/60 com registo em impressora. Foi utilizada a radiação  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), com as seguintes condições operacionais: 30 mA, 50 kV e velocidade de rotação do goniómetro de  $0.02^\circ (2\theta) \text{ s}^{-1}$ . Os difratogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contém dados estruturais retirados de difratogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de  $d_{hkl}$  correspondentes às diversas difrações ou reflexões, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como as intensidades correspondentes às difrações, para além de outros dados informativos (Gomes, 1988). Também foram utilizadas as tabelas do livro editado por Brindley e Brown (1980) para identificação complementar dos difratogramas. Neste tipo de tratamento são realizados dois

tipos de análise (análise dos agregados não orientados e agregados orientados) descritos em seguida.

### 4.3.1.1. Análise dos agregados não orientados

Os agregados dizem-se não orientados (fração  $<63\ \mu\text{m}$ ) pois não apresentam organização preferencial dos cristais, uma vez que são analisados a seco, e portanto, as partículas não têm tempo nem meio para se orientarem, contrariamente aos agregados orientados.

Para esta análise, é separada uma pequena porção da amostra (cerca de 1g) previamente desagregada num material resistente à desagregação, ou seja, que não contamine a amostra, como é o caso do almofariz de ágata. Uma segunda opção seria o uso do moinho, contudo, como se trata de uma separação mecânica muito violenta, estar-se-ia a incutir um tratamento artificial, e consequentemente, a alterar o recurso natural, sendo por este motivo, uma opção posta de lado.

A amostra é então, de seguida, colocada no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do difratómetro de raios X comprimido levemente em pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais.

### 4.3.1.2. Análise dos agregados orientados

Para os agregados orientados, trabalha-se com fração  $<2\ \mu\text{m}$ , isto é, com minerais argilosos. Dizem-se orientados porque recorre-se a meio líquido e o tempo que demora a secar vai permitir às partículas que se assentem segundo a sua orientação preferencial.

São preparados agregados orientados em meio húmido de acordo com a Lei de Stokes, que se baseia num conjunto de termos de nome diâmetro esférico equivalente (dee), ou seja, sabendo que os minerais argilosos não são completamente esféricos, e não havendo outra superfície geométrica que se assemelhe, foi assim adotado este termo, onde se vai a uma partícula argilosa e lhe é dado um aspeto mais aproximado do esférico.

O procedimento experimental adotado corresponde a um método expedito e encontra-se descrito em seguida.

Procedimento experimental:

- a) Num tubo, colocar uma pequena porção de amostra  $<63 \mu m$  e um pouco de água destilada e agitar;
- b) Verificar se é necessário acrescentar mais água à solução, uma vez que não há quantidades fixas neste processo;
- c) Levar a solução anterior ao ultrassom durante 30 segundos e deixar repousar 15 minutos. Se durante esse tempo não se formar qualquer camada de água limpa, significa que a amostra se encontra estável;
- d) Pipetar uma porção superficial da coluna ( $<2 \mu m$ ) e colocar cuidadosamente, gota a gota, sobre uma lâmina de vidro colocada em local adequado para não sofrer perturbações e identificar;
- e) Deixar secar à temperatura ambiente, cerca de 24h.

Nos materiais, a sua identificação por difratometria de raios X é auxiliada por meio de certos tratamentos, como a adição de líquidos orgânicos e aquecimento a temperaturas determinadas (neste caso a 500 °C). Os diferentes comportamentos dos vários minerais a estes tratamentos vão refletir-se nos difratogramas (Santos, 2011).

#### 4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente e usualmente usada como método complementar à difração de raios X e outros métodos para a investigação das argilas e os minerais argilosos (McKelvy & Putzig, 1996; Stuart, 1996). A análise FTIR foi realizada pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro pela técnica que opera o equipamento.

##### Procedimento experiemetal:

- a) Colocar cerca de 1,5 a 2 mg de amostra juntamente com 200 mg de Brometo de Potássio num almofariz de ágata;
- b) Misturar e desagregar com o pilão do almofariz até a mistura ficar homogénea;
- c) Passar a mistura anterior para um molde de pastilhas e em seguida colocar numa prensa hidráulica de marca SPECAC, a uma pressão de 9 toneladas durante 2 minutos;
- d) No final do tempo, aliviar a pressão, retirar delicadamente a pastilha prensada e colocar numa prata devidamente identificada;

- e) Utilizar o Espetrómetro de marca Mattson 7000 FTIR Spectrometer processado por computador, por intermédio do programa WinFIRST;
- f) Fazer sempre um background, antes da colocação de uma pastilha, de forma a eliminar qualquer tipo de ruído da sala;
- g) Fazer o scan da amostra a analisar durante 3 minutos, e assim sucessivamente;
- h) Através da análise das amostras, obtem-se um gráfico com o número de onda e a percentagem de transmitância.

Esta técnica permite averiguar quais os tipos de ligações predominantes no material. A vibração das moléculas e a capacidade de absorção de radiação infravermelha têm aqui um papel central, apresentando um carácter específico e seletivo, o que permite identificar o tipo de ligações presentes (Si-O, Al-O, Al-OH, entre outras) (Ghosh, 2000).

Um espectro de infravermelho (IV) pode servir como uma impressão digital de identificação mineral, mas também pode dar informações únicas sobre a estrutura mineral, incluindo a família de minerais para a qual a amostra pertence e o grau de regularidade no interior da estrutura, a natureza das substituições isomórficas, a distinção de água molecular de hidroxilo constitucional, e a presença tanto de impurezas cristalinas como não-cristalinas (Farmer, 1979).

Os espectros de absorção de IV podem proporcionar muita informação sobre a identificação, quantificação e aspetos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos. Além disso fornecem informações complementares às obtidas através de outras técnicas analíticas importantes tais como: DRX e ATD.

#### 4.4. Análise Química

Os resultados das análises químicas proporcionam informações valiosas para a caracterização e também para a previsão e entendimento do comportamento das argilas em certas aplicações. Contudo, estes dados e interpretações, só por si, podem ser insuficientes se as características cristal químicas das espécies minerais presentes, bem como as suas quantidades relativas, não forem conhecidas. Por tal motivo, estes resultados devem ser analisados em paralelo com resultados provenientes da aplicação de outras técnicas, tais como: difração de raios X, análises térmicas, etc (Gomes, 1988).

### 4.4.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica utilizada para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, que possuam número atômico  $Z > 9$  em concentrações compreendidas entre os 100 % e poucos ppm. Devido à sua simplicidade, rapidez e precisão, a FRX vem sendo cada vez mais utilizada na análise química de argilas e minerais argilosos (Gomes, 1988).

O princípio teórico desta técnica é o efeito da absorção fotoelétrica, em que todos os elementos químicos presentes num espécime são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detetores dos tipos proporcionais e cintilações (Gomes, 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990).

Segundo Gomes (1990), a FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa de um material. A análise de um espécime através deste método necessita de uma grande homogeneização no que respeita à distribuição das espécies químicas. Assim o espécime deve ser finamente moído (granularidade em média  $< 63 \mu\text{m}$ ) e prensado o pó obtido – pastilha prensada ou fundido o pó com o auxílio de fundente adequado – disco fundido. No final é feita a comparação entre a informação retirada do espécime-problema e a informação retirada de espécimes de referência, tendo em conta:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K \times \frac{C_{sp}}{C_{sr}}$$

Onde:

$I_{sp}$  – Intensidade da risca do espectro do espécime-problema, característica de determinada espécie química;

$I_{sr}$  – Intensidade da risca do espectro do espécime-referência, característica da mesma espécie química;

K – Constante;

$C_{sp}$  – Concentração da espécie química no espécime-problema;

$C_{sr}$  – Concentração da mesma espécie química no espécime-referência.

A partir da fração  $<63 \mu m$  utilizada para esta análise foram, determinados os teores dos elementos maiores ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , ferro total sob a forma de  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$  e  $SO_3$ ) em discos prensados das amostras e dos padrões. A pastilha prensada permitiu determinar a concentração dos elementos menores (de menores  $\lambda$ ) tais como o Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, entre outros que podem ser consultados no capítulo seguinte, referente aos resultados obtidos.

O procedimento experimental para a execução de uma pastilha prensada e, conseqüentemente, a determinação da concentração dos elementos menores foi o adoptado por Terroso (2005). De forma resumida, pesaram-se 10 g de amostra para um recipiente de plástico e adicionou-se 5 a 8 gotas de álcool polivinílico Moviol a 2 % (aglutinante); homogeneizou-se e colocou-se no molde standardizado da prensa, no qual sofreu uma compressão de até 15 t de força, durante 30 s. Após se ter retirado a pastilha esta foi analisada por FRX. A análise química foi efetuada recorrendo ao equipamento XRF-Panalytical AXIOS PW4400/40. Para fechar a matriz de dados, determinou-se a Perda-ao-Rubro (P.R.) aquecendo 1 g de amostra a  $1000^\circ C$ , durante 1 hora.

A FRX não é um método analítico absoluto, sendo a concentração de um elemento determinada comparando a intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. As curvas de calibração no método do padrão interno, foram obtidas elaborando um gráfico onde, em abcissas foi colocada a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).

#### 4.4.2. pH

A determinação do pH foi efetuada através de um aparelho de medição, calibrado para as soluções padrões de 4.01 e de 7.01.

O procedimento para a determinação do pH seguiu a metodologia aplicada por Shah *et al.*, (2013), e encontra-se descrita em seguida.

##### Procedimento experimental:

- a) Separar 4g de amostra e juntar 200 ml de água destilada com a ajuda de uma pipeta;
- b) Agitar a solução anterior com uma vareta de vidro;



- c) Colocar 30 segundos no ultrassom e 1,5 minutos no agitador mecânico;
- d) Deixar a solução em contacto durante 1 hora e agitar várias vezes com a vareta;
- e) Proceder à medição do pH através da introdução do eletrodo de leitura e o de temperatura;
- f) A leitura do pH é efetuada quando o valor estabilizar.

#### 4.4.3. Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca

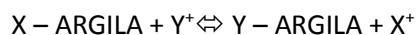
Gomes (1988), refere que os minerais argilosos possuem uma capacidade de trocar iões (catiões e aniões) que estejam fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços intercamadas estruturais ou localizados noutros espaços interiores de fácil acesso, por outros iões existentes na solução aquosa envolvente. A capacidade de troca catiónica (CTC) das argilas corresponde ao somatório da capacidade de troca dos seus minerais argilosos, ainda que possa ser influenciada pela possível presença nas argilas de matéria orgânica e pela capacidade destas para fixar em iões. É o quantitativo máximo de catiões, que um mineral argiloso ou uma argila pode adsorver e trocar, sendo por isso uma propriedade importante dos minerais argilosos e argilas. Exprime-se normalmente em meq/100g (milequivalentes por cem gramas) variando consoante o mineral argiloso ou argila.

A CTC resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina dos minerais argilosos e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas onde se encontrem na mesma argila. À medida que diminui o tamanho médio das partículas aumenta a CTC. Isto porque, as partículas mais finas de um mineral argiloso têm maior número de defeitos estruturais, responsáveis pela criação de descompensações da carga elétrica, do que as partículas mais grossas desse mesmo mineral. Tal pode verificar-se quando, por exemplo, se fraciona granulometricamente um caulino. Por outro lado, à medida que baixa a dimensão média das partículas de uma argila, por exemplo o caulino, detetam-se outras espécies minerais, por exemplo esmectite, as quais podem influenciar significativamente o valor global da CTC (Gomes, 2002).

As caulinites e os caulinos são os materiais com menores CTC, cujos valores variam com o grau de ordem-desordem estrutural da caulinite e com a presença de impurezas minerais ou não minerais associados (Gomes, 1988).

A CTC é, desta forma uma propriedade importante dos minerais argilosos refletida nas argilas que os contém, com forte influência em algumas propriedades físico-químicas e no comportamento

reológico das argilas. O processo de troca de iões é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral argiloso ou argila provoca a libertação de um equivalente de um catião anteriormente fixado. A reação de troca de iões fixados na argila e os iões do elétrodo pode expressar-se da seguinte forma:



O sentido em que se dá a reação depende da natureza dos iões X e Y, das suas concentrações relativas, da natureza da argila e de reações secundárias. Pode também, ser influenciada pela presença de matéria orgânica e pela capacidade desta para fixar iões.

O conhecimento das leis que regem a dinâmica da permuta iónica permite prever e modificar o comportamento dos minerais argilosos e argilas, favorecendo e beneficiando determinadas propriedades e aplicações (Gomes, 2002). Gomes (1988) refere ainda que interessa identificar e quantificar os catiões adsorvidos, que na sua globalidade corresponde ao valor da CTC.

O método mais comum, rápido e barato para determinar a CTC de uma argila ou material argiloso é o método baseado na saturação com amónio utilizando uma solução molar de acetato de amónio ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), em virtude do ião amónio  $\text{NH}_4^+$ , ser de fácil extração, identificação e quantificação (Gomes, 2002). Trata-se de uma técnica importante porque é um material que vai ser colocado em contacto com a pele, e portanto, podem haver trocas que nos interessam saber quais são. A CTC é, portanto, uma característica importante não só para a caracterização do material mas também por alguma inércia química que nos possamos querer assegurar. Este método é simples, prático e rápido. Todavia, os valores de CTC determinados por este método são, em regra, inferiores aos valores “reais” de CTC. A tabela 2, mostra alguns dos valores de referência da CTC das principais espécies de minerais argilosos (Grim, 1968).

*Tabela 2 - Valores de CTC das espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas (Adaptado de Gomes, 2002).*

Mineral Argiloso	CTC (meq/100 g)
Caulinite	3 – 15
Haloisite	5 – 50
Illite	10 – 40
Clorite	10 – 40
Montmorilonite	60 – 150
Vermiculite	100 – 150
Alofana	25 – 50

##### Procedimento experimental:

- a) Saturar 5 g da formulação com 200 ml de solução de acetato de amónio, num copo de vidro, e deixarem repouso durante 24 h;
- b) Preparar um frasco de Buchner equipado com um funil de porcelana perfurado na base, e colocar cuidadosamente um papel de filtro MN 640d;
- c) Transferir a suspensão saturada com o acetato para o funil e filtrar (Figura 8) sob sucção de baixa pressão através de uma bomba;
- d) Após a filtragem passar o filtrado para um frasco com capacidade de 100 ml e levar para a determinação da concentração dos catiões de troca individuais ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ );
- e) Lavar o excesso de acetato de amónio com pequenas porções de álcool etílico adicionados lentamente, até que ao testar o líquido filtrado com o reagente de Nessler não seja detetado ião amónio livre;
- f) Transferir argila no papel de filtro para o balão de destilação de 500 ml;
- g) Juntar 2 g de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e 200 ml de água destilada;
- h) Colocar um recipiente Erlemeyer, contendo 50 ml de ácido bórico a 4 % e 4 a 5 gotas de um indicador como o verde de Bromocresol, e recolher o destilado;
- i) Ligar o sistema de refrigeração e esperar até se obter um destilado com cerca de 100 ml do conteúdo do balão, no Erlemeyer (Figura 8);
- j) Titular o destilado com ácido clorídrico  $\text{HCl}$  (0.1 N) até que a solução, por efeito do indicador, mude de azul para verde;
- k) A partir do volume do mesmo ácido gasto na titulação (ml) e da quantidade de amostra utilizada (g) calcula-se a CTC em meq/100g de amostra, de acordo com a seguinte equação:

$$T = X \text{ (ml)} \times 0.1 \times \frac{100}{m}$$

Sendo que,

X – Volume de  $\text{HCl}$  gasto na titulação (ml);

m – Massa da amostra tomada para análise (g).

Os reagentes usados durante o procedimento anterior estão descritos em seguida:

- **Acetato de Amónia** ( $\text{CH}_3\text{COOHNH}_4$ ) a 1N – Dissolver 77 g de reagente num litro de água destilada;
- **Ácido Bórico** ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) a 4 % - Dissolver 40 g de reagente num litro de água destilada;

- **Ácido Clorídrico (HCl)** a 0.1 N – Diluir 8.3 ml de HCl concentrado (37 % p/p) para um litro de água destilada;
- **Verde de Bromocresol** a 0.1 % (p/v);
- **Reagente de Nessler 1:1** – Reagente de Nessler + reativo de Nessler.

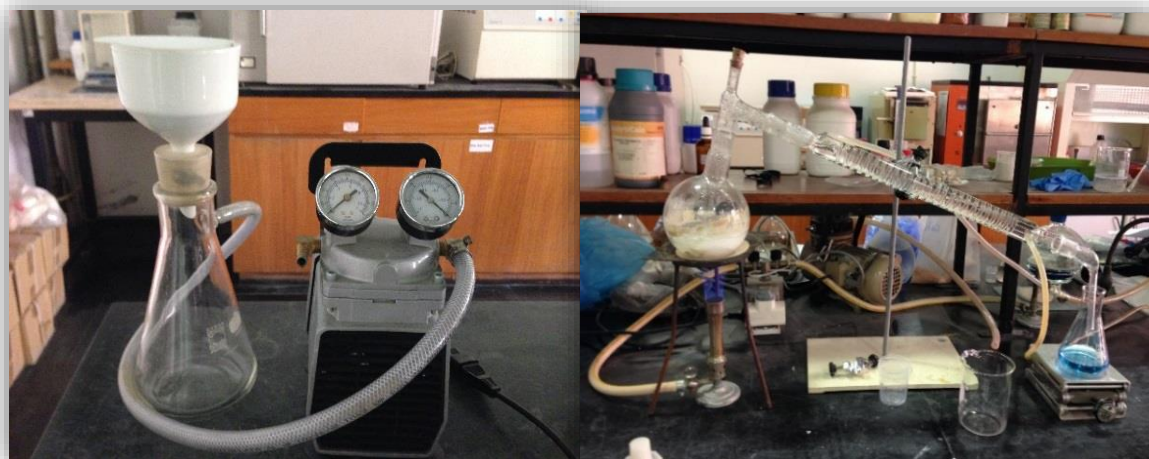


Figura 8 - Processo de Filtração e de Destilação da CTC. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

Para determinação da concentração dos catiões de troca ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) foi utilizada a absorção atômica aplicando a norma US EPA 7000B.

#### 4.4.4. Saturação da Amostra Esmectítica em Cálcio

Para o uso do cálcio como aditivo foi adotado um procedimento adaptado de García – García *et al.* (2007), que consiste no uso de Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para a saturação dos minerais argilosos em cálcio e que se passa a descrever de seguida.

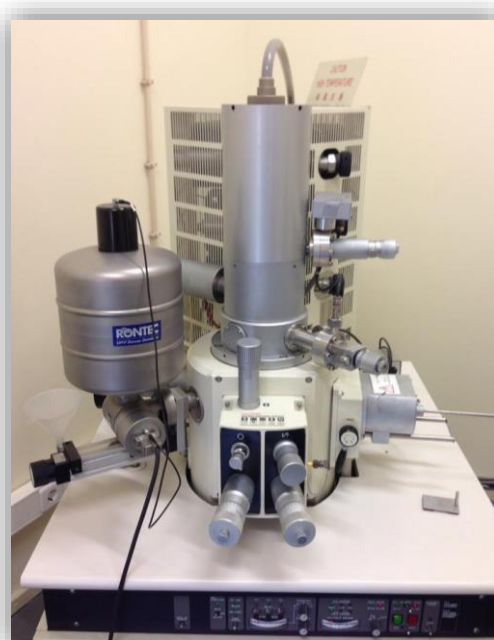
##### Procedimento experimental:

- a) Dissolver em 800 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  110,99 g de  $\text{CaCl}_2$  ( $M = 110,99$ ) com a ajuda de um magneto;
- b) Ajustar o volume até perfazer os 1000 ml (a reação é exotérmica, pelo que o procedimento foi efetuado numa tina de vidro com água);
- c) Adicionar 250 ml da solução preparada de  $\text{CaCl}_2$  (1 M) a 100 g de amostra esmectítica (BVS) num recipiente fechado e homogeneizar;
- d) Agitar durante 24 horas continuamente;
- e) Centrifugar a suspensão durante 5 minutos a 2500 rpm;
- f) Após o repouso da suspensão, decantar o sobrenadante;
- g) Repetir os passos anteriores três vezes;

- h) Em seguida, eliminar o cloreto livre, ressuspensando o material com água destilada;
- i) Decantar a água sobrenadante;
- j) Repetir os passos h) e i) várias vezes;
- k) Verificar a presença dos cloretos através de um condutivímetro.

##### 4.4.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM - Scanning Electron Microscopy) é uma técnica essencialmente de imagem e das mais usadas em laboratório para a caracterização de materiais.



*Figura 9 - Microscópio Eletrónico de Varrimento usado para análise SEM. Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.*

O SEM é um instrumento poderoso, devido à multiplicidade de resultados gerados, por ter um processo simples de geração de imagem, um grande poder de ampliação, e uma excelente profundidade de campo. Além disso, é uma das ferramentas mais versáteis e largamente utilizada nos mais diversos campos da ciência, como electrónica, geologia, ciência, engenharia dos materiais e ciências da vida. O seu princípio de funcionamento é descrito, em seguida, de forma resumida.

As superfícies das amostras foram observadas num microscópio eletrónico de varrimento da Hitachi modelo S4100 (Figura 9) e analisadas quimicamente por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Este equipamento foi disponibilizado pelo Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Nesta técnica efetua-se um varrimento da superfície da amostra com um feixe de eletrões, podendo este ser muito pequeno, na ordem dos 10-20 nm de diâmetro. O feixe de

electrões posteriormente vai detetar os electrões secundários emitidos pela superfície, construindo-se assim uma imagem na qual está representado um “mapeamento” da superfície da amostra, permitindo desta forma, a observação e caracterização de uma grande variedade de materiais numa escala nanométrica ou micrométrica. Estes diferentes sinais podem ser utilizados para estudar muitas das características da amostra como a sua microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição (Esteves, 2011).

Para a observação em SEM as amostras foram previamente preparadas para este efeito. A fração argilosa ( $<2\ \mu\text{m}$ ) foi separada por sedimentação de acordo com a Lei de Stokes. Para avaliar as propriedades das superfícies morfológicas, e análise química das partículas da amostra, colocou-se cerca de 1g de cada amostra num porta-amostras com fita-cola de carbono e foram recobertas com um filme condutor de carbono. As análises EDS foram realizadas sobre as superfícies de cada amostra.

#### 4.4.6. Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A espectroscopia de dispersão de energia (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy) é uma técnica para medição da intensidade como função da energia dos fotões de raios X. As fontes de excitação para os raios X podem ser electrões energéticos, fotões ou iões. A intensidade destes raios pode ser relacionada com a concentração (fracção atómica ou mássica) para cada elemento presente.

Um raio X é absorvido fotoelectricamente por um átomo num semiconductor de cristal (de Si ou Ge) criando um fotoelectrão, com energia  $E_v - E_c$ , onde  $E_c$  é a energia de ionização crítica (energia de ligação) do “escudo”, que deixa o átomo absorvente num estado excitado, ionizado. Para um detector feito em silício, por exemplo, o átomo de Si vai subsequentemente des-excitar-se através de transições electrónicas que vão causar a subsequente emissão ou de um electrão de Auger, ou de um feixe de raios X característico. É pelo registo e leitura deste sinal, que se consegue a leitura do elemento analisado. Esse registo é feito na forma de um gráfico com os picos de intensidade respectivos (Metals Handbook, 1986).

### 4.5. Ensaio Físicos

#### 4.5.1. Limite de Consistência

A plasticidade de uma argila manifesta-se na mudança de forma sem rutura de uma massa argilosa, com uma determinada quantidade de água por aplicação de uma força exterior e pela retenção da forma quando a força é removida ou reduzida abaixo de um certo valor correspondente à tensão de cedência. O grau de deformação de uma argila, até ela entrar em rutura, aumenta progressivamente até determinado valor em função do conteúdo em água. O compromisso em ter uma tensão de cedência muito baixa, com consequente distorção das formas obtidas, e ter uma fraca deformação, com consequente fendilhamento, representa o conteúdo ótimo de água para trabalhos plásticos (Gomes, 1988).

São os minerais argilosos a causa primeira da plasticidade das argilas. Quando consideradas argilas do mesmo tipo, quando maior for o seu teor de minerais argilosos, maior será a sua plasticidade. O comportamento plástico de uma massa argilosa é função da relação água/argila. Algumas argilas apresentam maior capacidade do que outras para desenvolver o comportamento plástico, independentemente do conteúdo em humidade da massa argilosa (Gomes, 2002).

A composição mineralógica afeta muito a plasticidade das argilas. De um modo geral, nas argilas mais plásticas predominam as esmectites. As ilites estão relacionadas com argilas de plasticidade intermédia, ao passo que as caulinites conferem às argilas baixa plasticidade. No entanto, não é só a composição mineralógica que determina a plasticidade das argilas, existem vários fatores físicos e químicos que também determinam e influenciam a plasticidade das argilas, tais como: a mineralogia, em que os minerais argilosos são a causa primária da plasticidade das argilas, a granulometria (dimensão dos cristais), o hábito ou a forma dos cristais, a carga elétrica dos cristais, a natureza dos catiões de troca, o estado de desfloculação da argila e o teor em água (Gomes, 1988).

Segundo Ginés *et al.* (1997) devido à ambiguidade do termo plasticidade, desenvolveram-se numerosos procedimentos, diretos ou indiretos, para calcular a plasticidade. O método de Atterberg é um dos mais conhecidos. Em geral, uma argila mais plástica tolera mais água até fluir. Isto significa que uma argila comporta mais água, enquanto plástica, do que outra menos plástica. Este é o fundamento do índice de plasticidade de Atterberg (Gomes, 1988).

**4.5.1.1. Limite de Liquidez**

O limite de liquidez (LL) de um material entende-se como sendo o teor de água para o qual a argila vai sendo enriquecida em água até chegar a um estado em que começa a fluir sob a ação do seu próprio peso. Este estado corresponde ao conteúdo de água expresso como % do peso da argila seca (Gomes, 1988). A tabela 3 apresenta os valores de LL de alguns minerais argilosos.

*Tabela 3 - Valores de Limite de Liquidez de alguns minerais argilosos (Mitchell, 1993).*

Mineral	Limite de Liquidez (%)
Montmorilonite	100-900
Nontronite	37-72
Illite	60-120
Caulinite	30-110
Haloisite hidratada	50-70
Haloisite desidratada	35-55
Atapulgitite	160-230
Clorite	44-47
Alofana	200-250

A determinação do limite de liquidez dos materiais em estudo foi efetuada por Fall Cone Test (Figura 10) segundo a norma europeia (CEN ISO/TS 17892-6/12), em alternativa à mais tradicional, o aparelho Concha de Casagrande. Comparando os dois métodos, o Fall Cone Test evita a influência direta do operador pelo que foi o método selecionado. Existem estudos que permitem estabelecer a relação entre os resultados obtidos pelos dois métodos (Di Matteo, 2012; Quintela *et al.*, 2014).

Procedimento experimental:

- Pesar 100 g de amostra de argila (fração <63 µm);
- Adicionar água destilada e homogeneizar com o auxílio de uma espátula até formar uma pasta consistente;
- Deixar em repouso durante 24h em recipiente fechado;
- Preparar o aparelho de medição Fall Cone Test;
- Adicionar num copo metal com 55 cm de diâmetro e 40 mm de profundidade a amostra já preparada;
- Um cone de aço inoxidável (do aparelho) de 80 g (incluindo o eixo) e com um ângulo de 30 graus é posicionado de modo que a sua ponta apenas toque na amostra inserida no copo;
- O cone foi libertado durante cerca de 5 segundos, de modo que possa penetrar na amostra;



- h) Retirar o valor da altura de queda (H) registada no aparelho;
- i) Retirar com a ponta da espátula uma pequena porção da amostra ( $\pm 1$  cm) onde o cone caiu, colocar numa caixa de petri, pesar e levar a secar na estufa;
- j) Repetir sucessivamente mais quatro vezes os pontos anteriores b), e), f), g), h) e i), por adição de novas quantidades de água destilada à pasta anteriormente obtida, para que se torne mais fluída;
- k) Os teores de água das 5 amostras recolhidas nas caixas de petri são escolhidos de modo que a altura de queda (H) varie entre os intervalos seguinte: <10, 10-20, 20-30 e 30-40 mm, de forma que seja possível obter o valor ótimo através de um traçado;
- l) Anotar os valores da altura de queda obtidas, em cada um dos ensaios, e traçar uma curva, relacionando o teor de água de cada um dos provetes com a altura de queda correspondente;
- m) O LL da amostra é dado pelo teor de humidade correspondente a uma altura de queda de 20 mm, obtido por interpolação na curva traçada;
- n) O resultado é expresso em percentagem.



*Figura 10 - Fall Cone Test usado para a determinação do limite de liquidez.  
Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.*

##### **4.5.1.2. Limite de Plasticidade**

O limite de plasticidade (LP) representa o teor mínimo de água, expresso em percentagem de peso da argila seca, que possibilita que uma massa argilosa seja enrolada em rolos de 3 mm de diâmetro

e cerca de 10 cm de comprimento sem fraturar. A tabela 4 seguinte apresenta alguns valores de LP de alguns dos minerais argilosos.

*Tabela 4 - Valores de Limite de Plasticidade de alguns minerais argilosos (Mitchell, 1993).*

Mineral	Limite de Plasticidade (%)
Montmorilonite	50-100
Nontronite	19-27
Illite	35-60
Caulinite	25-40
Haloisite hidratada	47-60
Haloisite desidratada	30-45
Atapulgitite	100-120
Clorite	36-40
Alofana	130-140

Procedimento experimental:

- Pesar 100 g de amostra argilosa (fração <63  $\mu\text{m}$ );
- Adicionar água destilada ao material e homogeneizar a pasta com o auxílio de uma espátula até que esta se torne suficientemente plástica para que permita moldar com facilidade 4 pequenas esferas com dimensões visivelmente iguais;
- Rolar uma das amostras em esfera, entre a palma da mão e a placa de vidro, com pressão suficiente para conseguir forma um rolinho com as dimensões já mencionadas (Figura 11);
- Colocar o rolinho numa caixa de petri, pesar e colocar na estufa a secar;
- Repetir as operações c) e d);
- O LP da amostra é a média dos teores de água determinados para os 4 rolinhos;
- O resultado é expresso em percentagem.



*Figura 11 – Método de elaboração de “rolinhos” para obtenção do Limite de Plasticidade. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.*

##### 4.5.1.3. Índice de Plasticidade

O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado pela seguinte equação:

$$I_p = LI - L_p$$

Onde:

LI – Limite de liquidez

L<sub>p</sub> – Limite plástico

Casagrande, baseado nos índices de Atterberg, IP e LL, estabeleceu um diagrama com campos que indiciam as diferentes propriedades plásticas das argilas (Figura 12). Nesse diagrama, a linha “U” corresponde ao limite acima do qual as matérias-primas não se revelam plásticas, pois o limite líquido LL coincide ou supera o limite plástico LP. A linha “A” separa as argilas sem colóides orgânicos das argilas com colóides orgânicos. Por último, a linha “B”, separa as argilas de baixa plasticidade (LL < 50) das argilas de alta plasticidade (LL > 50).

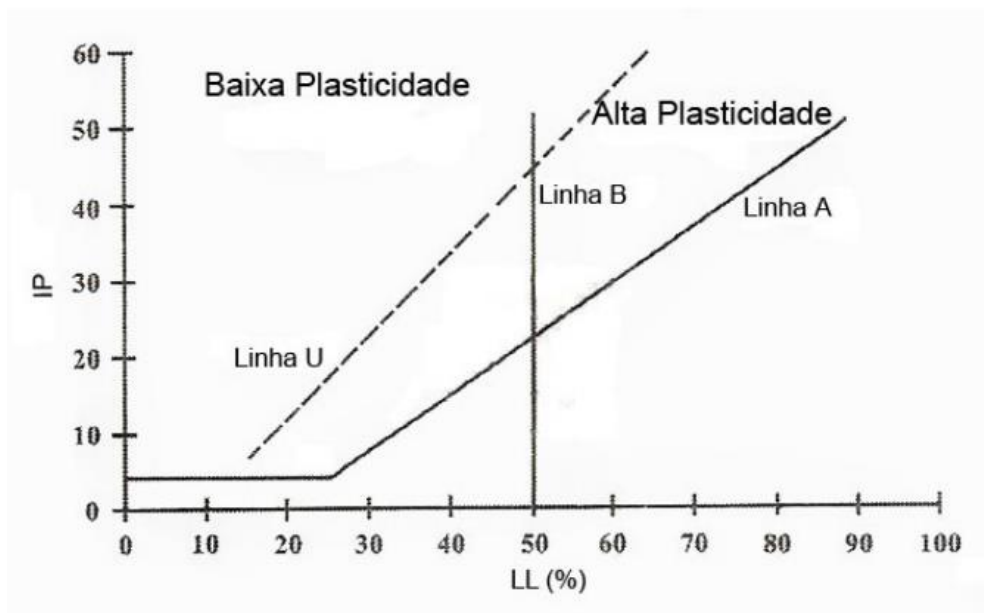


Figura 12 - Diagrama da Casagrande (Gomes, 2002).

#### 4.5.2. Abrasividade

Segundo Terroso (2005), a abrasividade de uma amostra traduz-se pela capacidade desta desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão (A) e no índice de abrasividade (IA), respetivamente.

São conhecidos dois métodos para avaliar a abrasividade. Um deles é o método “Valley”, mais utilizado nos EUA; o outro método é o “Einlehner” muito utilizado na Europa. Este último método apresenta como qualidades o elevado grau de precisão, a não dependência do operador e uma operação fácil e rápida, sendo desta forma o método escolhido para as nossas análises.

Neste ensaio, através do equipamento Einlehner AT- 1000 (Figura 13) utilizou-se um recipiente de ensaio de forma cilíndrica com terminação cónica contendo uma suspensão, onde se inseriu um êmbolo que, por sua vez, sustenta um cilindro metálico contendo dois anéis de borracha na extremidade deste e distam cerca de 3 mm de uma rede de bronze de malha quadrada. A rotação do êmbolo, traduzida pelo número de rotações previamente seleccionado, induz as partículas da suspensão a ter um movimento caótico dentro do recipiente de ensaio, exercendo fricção entre as borrachas e a rede, desgastando a rede metálica e, conseqüentemente, as borrachas. Este desgaste denominado Abrasão é directamente proporcional à diferença de peso da rede metálica entre o início e o fim do ensaio. A rede no final do ensaio deve apresentar o entrelaçado da malha intacto.



*Figura 13 - Abrasímetro Einheler AT-1000, utilizado para determinação da abrasão.  
Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.*

Procedimento experimental:

- a) Lavar a rede metálica com água, passar por ar comprimido, verificar se está completamente limpa e em seguida colocar a secar na estufa a cerca de 50°C;
- b) Após a rede seca, retirar da estufa, colocar um pouco num excicador durante cerca de 10 minutos até arrefecer e pesar;
- c) Pesar 50 g de amostra e colocar num gobelé juntamente com um pouco de água dos 500 ml e estabilizar a solução com cerca de 3-4 gotas de desfloculante (Hexametáfosfato de sódio a 1 %);
- d) Colocar a solução durante 5 minutos no ultrassom e mais 5 minutos ao agitador mecânico;
- e) Preparar o abrasímetro (Einlehner AT – 1000);
- f) Colocar a rede metálica no adaptador do copo de Einlehner, com a risca vermelha virada para cima, e transferir para este a suspensão do copo devidamente desfloculada;
- g) Programar o aparelho para 174000 rotações por minuto (Programa 5) para argilas de granularidade fina;
- h) Terminado o teste, proceder conforme a) e b);
- i) A abrasividade é medida em mg, através da diferença de peso da rede, antes e após o teste.

A abrasão é determinada pela diferença de peso inicial e final. Portanto, o índice de abrasividade é determinado a partir da fórmula seguinte:

$$IA = \frac{(Pf - Pi)}{(305 \times 10^{-6})}$$

Onde:

IA – Índice de abrasividade;

Pi – Peso inicial da rede (g);

Pf – Peso final da rede (g).

#### 4.5.3. Tempos de Arrefecimento

Os tempos de arrefecimentos foram determinados com vista a avaliar a velocidade de arrefecimento das amostras e formulações em estudo. Para o efeito, foi utilizado o aparelho Dual Thermometer LT Luton TM – 906 A (Figura 14), cujas medições da temperatura permitiram averiguar o decaimento da temperatura ao longo do tempo através de um gráfico de relação temperatura (°C)/tempo (min). Para a determinação deste parâmetro, foi adotado o seguinte procedimento experimental.



Figura 14 - Medição do Tempo de Arrefecimento. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

### Procedimento experimental:

- a) Pesar cerca de 20 g de amostra para um recipiente;
- b) Colocar a amostra na estufa a cerca de 50 °C durante +/- 12h;
- c) No final desse tempo, retirar a amostra da estufa e colocar os elétrodos da temperatura a uma profundidade de cerca de 1 cm na amostra;
- d) Registrar o decaimento da temperatura em intervalos de 30 s, entre os 55 °C e os 29°C;

## 4.6. Análises Térmicas

### 4.6.1. Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG)

As curvas da Análise Térmica Diferencial (ATD) e Térmica Gravimétrica (TG) revelam mudanças de energia que ocorrem num material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. Estas mudanças podem resultar de quatro causas principais: transições de fase, decomposições no estado sólido, reações com um gás ativo, como o oxigénio (reações geralmente de superfície) e transições de 2ª ordem (mudanças de entropia sem mudança de entalpia). Os perfis destas curvas são funções de estrutura cristalina e da composição química do material. A cada substância corresponde uma curva ATD específica, a qual pode revelar pequenas variações cristaloquímicas tais como O-D estrutural e substituições isomórficas (Gomes, 1988).

No caso de argilas com vários componentes, argilosos ou não, a utilidade da ATD como método de diagnose pode ser restrita. Mas em certos casos, para a identificação de componentes fracamente cristalinos ou não cristalinos existentes em solos e para a identificação de matéria orgânica em argilas, a ATD é mais importante que a DRX. Relativamente à análise TG, este revela apenas as modificações de peso que ocorrem durante o aquecimento de um material e que podem ter duas causas: decomposição ou oxidação. Esta fornece informações mais restritas que a ATD mas, no entanto, para análise quantitativa de certas substâncias as informações obtidas podem ser mais precisas. A TG tem vantagens sobre a ATD, porque a curva pode revelar pequenas variações de declive que não são perceptíveis na curva ATD (Gomes, 1988).

### 4.6.2. Calor Específico (DSC)

O Calor Específico foi determinado através do aparelho de análise DSC – 50 (SHIMADZU) Diferencial Scanning Calorimeter, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Este método foi

desenvolvido com o intuito de criar um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Trata-se de uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífera associada a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífera entre uma substância e um material de referência (alumina) é medida em função da temperatura, rigorosamente controlada (Terroso, 2005).

Este aparelho contém um pequeno forno, revestido a prata, com folhas de grafita (usado para haver um bom isolamento térmico) e um detetor, que vai ler o diferencial entre a amostra (amostra + cápsula) e a referência (cápsula vazia). Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífera) e exotérmicos (libertação de energia calorífera), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como por exemplo:

- Temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea);
- Diagrama de fases;
- Entalpias de transição de fase e de reação;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Grau de pureza;
- Cinética de reações.

As áreas de aplicação desta técnica estendem-se desde o domínio científico ao industrial, com particular importância nas indústrias farmacêuticas e da cosmética, seja na fase de investigação e desenvolvimento de um processo ou produto, seja na fase de controlo de qualidade de matérias-primas e produtos.

### 4.7. Análise Estatística

A utilização de técnicas geoestatísticas tem sido nos últimos anos um grande desenvolvimento, para a generalidade das disciplinas científicas. Destacam-se, em particular, as técnicas de análise multivariada, de entre as quais se desenvolveram duas técnicas de crescente aplicação no domínio da Geociências: a Análise de Componentes Principais (Principal Components Analysis) e a Análise Grupal (Cluster Analysis) (Reis, 2005).



A aplicação estatística multivariada foi aplicada no tratamento de dados mineralógicos, químicos, físicos e térmicos efetuados no âmbito desta dissertação. Esta técnica constitui um bom complemento a outros métodos usados, contribuindo para analisar, descrever e interpretar observações multidimensionais, envolvendo mais do que uma simples variável (Reis, 2005). Além disso, é bastante útil pois permite inferir a existência de afinidades e diferenças entre as amostras e formulações analisadas.

##### **4.7.1. Análise de Componentes Principais (ACP)**

A Análise do Componentes Principais (ACP) é um método de ordenação utilizado, com frequência, em diversas áreas da Geologia (Cruz & França, 2006; Raspa *et al.*, 2008 & Visconti *et al.*, 2009). Esta análise origina eixos que estão tão próximos quanto possível de uma relação linear com as espécies (Ter Braak & Prentice, 1988). É um método aplicável a tabelas constituídas por números reais e permite encontrar os fatores que melhor explicam as parecenças e oposições entre indivíduos e variáveis. Esses fatores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação da tabela de partida, constituem um sistema de eixos ortogonais onde é possível visualizar, sob a forma gráfica, as projeções dos constituintes da matriz de dados. A ACP possibilita a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois, embora a informação estatística presente nas *n*-variáveis originais seja a mesma dos *n*-componentes principais, é comum obter em apenas dois ou três das primeiras componentes principais mais que 90 % desta informação. O gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece um diagrama que permite a visualização dos pontos no espaço *n*-dimensional. Este método consiste então em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (Davis, 1986).

Neste projeto de investigação foi utilizado o programa STATISTICA 8.0 para efetuar a ACP e o EXCEL onde foram processados os dados de modo a representar as amostras e as variáveis nos principais planos fatoriais.

A interpretação da ACP baseia-se na análise do relatório contendo os valores próprios e a variância percentual explicada por cada eixo, assim como o diagrama de ordenação obtido por execução do programa.

## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

### 5.1. Análise Granulométrica

O resultado da análise granulométrica relativas às frações  $<63\ \mu\text{m}$  e  $>63\ \mu\text{m}$  da amostra esmectítica de Avis, BVS, e da amostra caulínica usada como aditivo, BQ-CP, em relação à amostra total, estão apresentadas na figura 15.

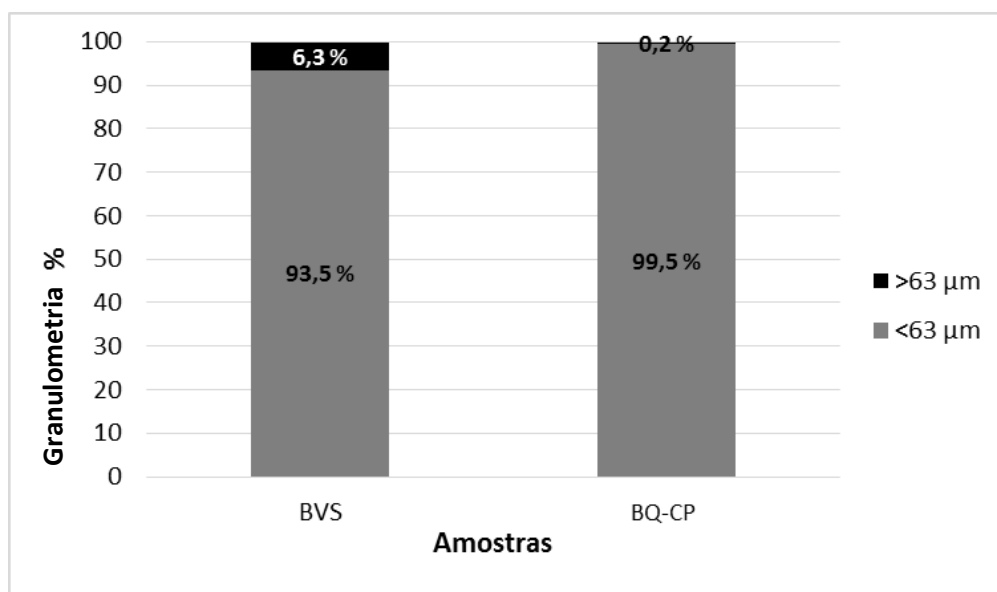


Figura 15 – Percentagens das frações  $<63\ \mu\text{m}$  e  $>63\ \mu\text{m}$  das amostras BVS e BQ-CP, em relação à amostra total.

A partir do processo de crivagem via húmida, verificou-se que tanto a amostra BVS como a amostra BQ-CP, apresentam fração fina acima dos 90 %, sendo por isso considerados materiais muito rentáveis se se pretender o uso da fração silto-argilosa.

De forma a complementar esta análise foram determinadas as diferentes classes granulométricas da fração  $<63\ \mu\text{m}$  através do sedigraph (resumidas ao intervalo diâmetro da partícula  $<2\ \mu\text{m}$  e entre os  $2\ \mu\text{m}$  e  $60\ \mu\text{m}$ , apresentadas na presente dissertação) (Figura 16). Verificou-se que a amostra BVS apresenta uma composição com mais de 50 % de partículas  $<2\ \mu\text{m}$  e a amostra BQ-CP contém 28,9 % de minerais com fração fina.

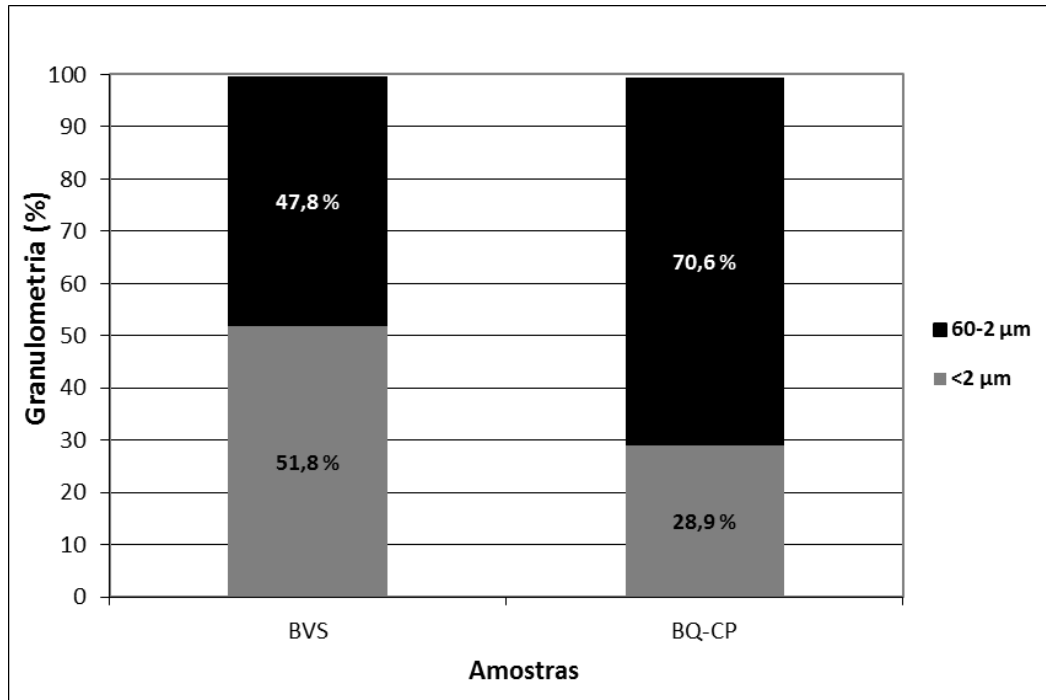


Figura 16 – Percentagens da fração <2 µm e entre 60-2 µm das amostras BVS e BQ-CP, em relação à amostra total.

## 5.2. Análise Mineralógica

### 5.2.1. Análise por DRX

A composição mineralógica obtida através da análise de difração de raios X dos agregados orientados (fração <2 µm) e agregados não orientados (fração <63 µm) encontra-se na tabela 5. Esta composição foi resultado da análise dos difratogramas das amostras e formulações em estudo em que é feita a identificação e assim posteriormente estimada a quantificação relativa dos minerais.

A amostra esmectítica (BVS) apresenta uma elevada percentagem em calcite e anatase, e uma baixa percentagem em quartzo, feldspato potássico, magnetite/maghemite e dolomite. Já a amostra caulínica (BQ-CP) revela uma elevada percentagem em quartzo e magnetite/maghemite e uma percentagem inferior a 4 % nos restantes minerais. Estas duas amostras apresentam mais de 60 % de filossilicatos na fração total, contudo, a fração argilosa da amostra BVS é composta por 61 % de esmectite e apenas 1 % de caulinite e de illite, ao passo que a amostra BQ-CP contém 63 % de caulinite e 3 % de illite, justificando a denominação de amostra esmectítica e caulínica, respetivamente (Figura 17).

## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

Tabela 5 - Composição mineralógica das amostras e formulações por DRX.

Mineralogia	BVS	BQ-CP	BVS 12		BVS 13		BVS 14		BVS 15		BVS 16		BVS 17		BVS 20		BVS 2		BVS 7	
			50/50		60/40		70/30		80/20		90/10		Saturação				50/50		50/50	
			BVS + BQ-CP								BVS + Ca		BVS + Ca + BQ-CP		BVS + Gli		BVS + Hid			
Qtz	1	15	5	3	3	2	1	1	10	-	-									
Calc	20	-	22	18	27	17	19	22	17	23	25									
F.K.	3	1	2	1	1	1	1	2	2	-	1									
Sid	-	3	-	-	-	-	-	-	2	-	-									
Plag	-	4	-	-	-	-	-	-	1	-	-									
M/M	2	12	7	7	3	5	3	1	5	2	2									
Dol	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1									
Opa	-	-	-	-	-	-	-	2	3	-	-									
Ana	11	-	2	2	4	2	4	5	2	-	-									
Filos	63	66	62	69	61	74	72	67	59	75	71									
Caul	1	63	38	35	21	2	8	1	35	ND	ND									
Esm	61	-	22	32	39	69	64	66	22	ND	ND									
Ili	1	3	2	2	1	4	-	-	1	ND	ND									

Qtz – Quartzo; Calc – Calcite; FK – Feldspato potássico; Sid – Siderite; Plg – Plagioclase; M/M – Magnetite/Maghemite; Dol – Dolomite; Opa – Opala; Ana – Anatase; Filos – Filossilicatos; Caul – Caulinite; Esm – Esmeclite; Ili – Ilite; ND- Não Determinado.

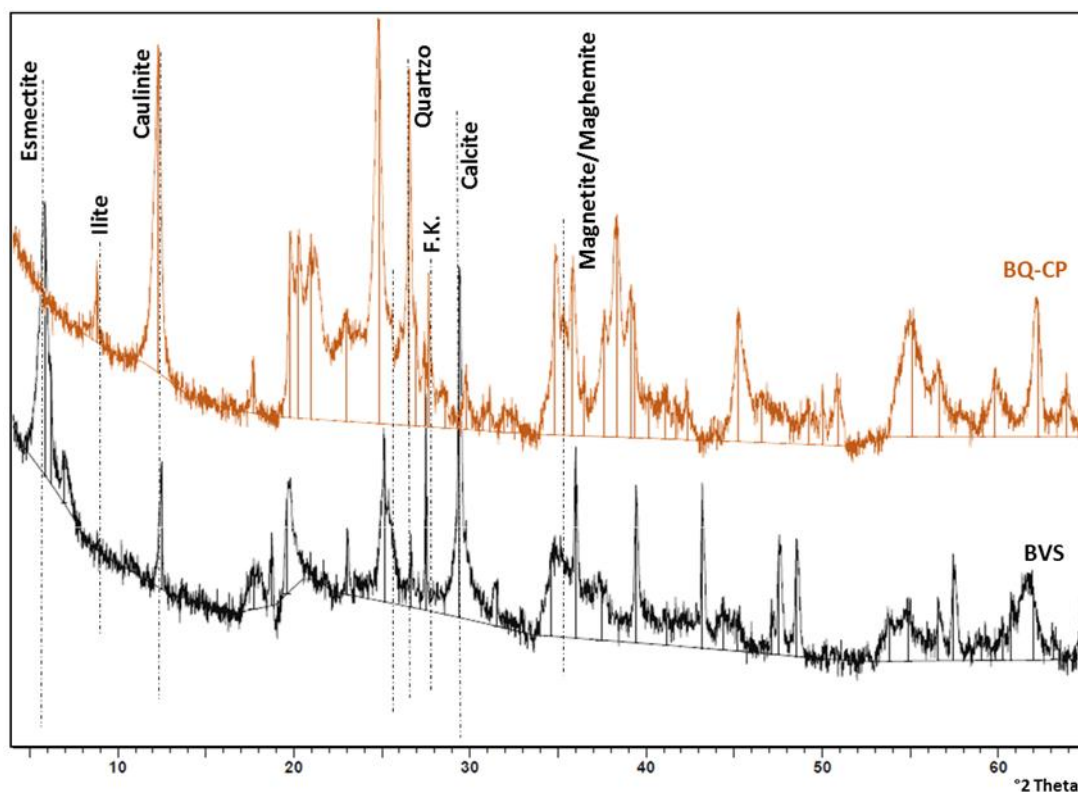


Figura 17 - Difratogramas das amostras BVS e BQ-CP. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

As formulações compostas por BVS e BQ-CP (BVS 12 à BVS 16), como esperado, apresentam a calcite como mineral não argiloso mais abundante, que advém do contributo da amostra BVS. No entanto, é visível uma diminuição do teor de magnetite/maghemite e de quartzo, uma vez que a amostra BQ-CP se apresenta enriquecida nestes minerais ao contrário da amostra BVS. Em menores percentagens encontra-se o feldspato potássico e a anatase, abaixo dos 4 %. No que diz respeito à fração argilosa, a tendência que se espera, quando diminui o contributo do caulino nas formulações, apesar dos valores de filossilicatos serem muitos semelhantes em todas elas, é a ocorrência da diminuição da percentagem de caulinite e, em contrapartida, um aumento da esmectite, ao passo que a illite continua com teores abaixo dos 3 %. Tal tendência é confirmada através da figura 18, onde é possível verificar as diferenças apresentadas nos difratogramas das formulações referidas.

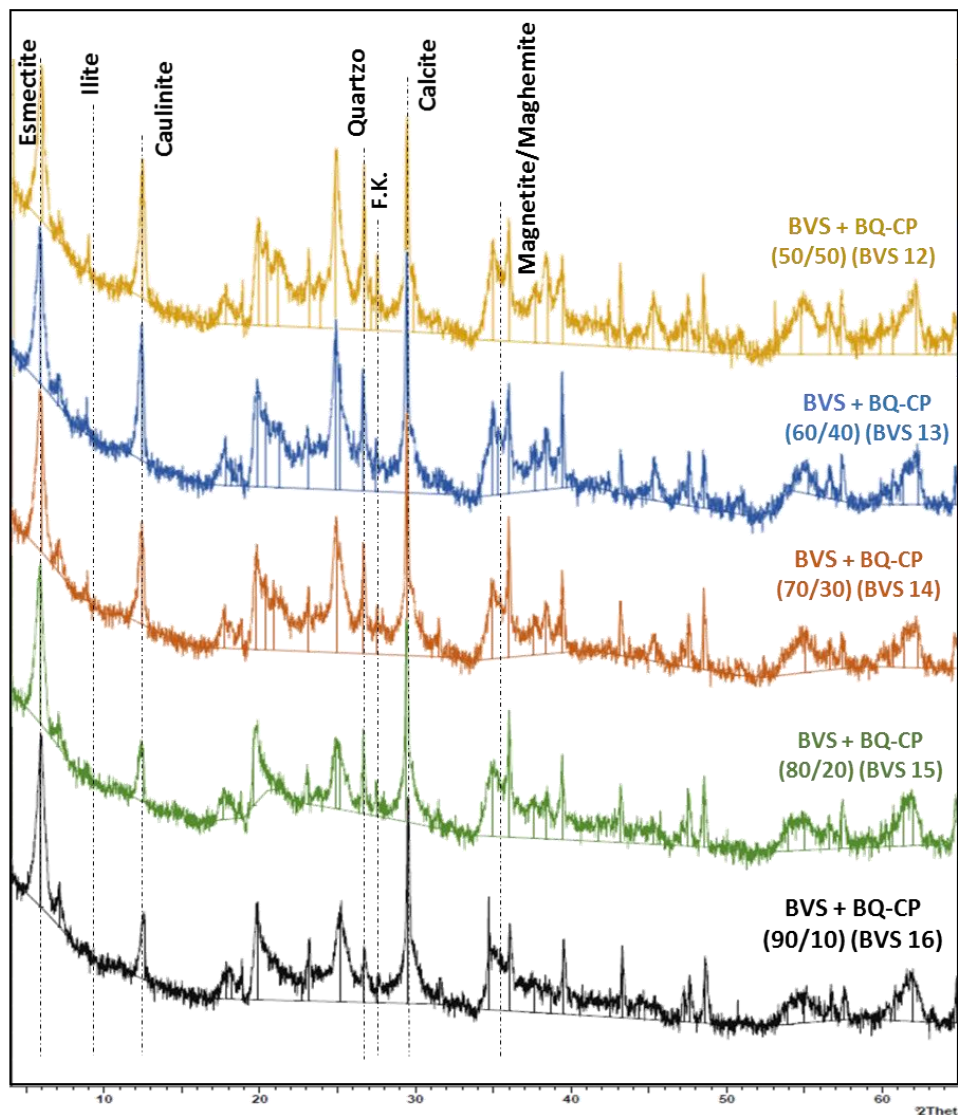


Figura 18 - Difratogramas das formulações de BVS e BQ-CP em diferentes proporções (BVS 12 - 16).

Com a saturação da amostra BVS em cálcio (BVS 17), quer a composição, quer as respetivas percentagens dos minerais argilosos e não argilosos desta formulação mantiveram-se muito semelhantes a BVS. Apenas se consegue evidenciar uma pequena quantidade de opala comparativamente com a amostra BVS. Com a adição de amostra BQ-CP à formulação anterior (BVS 20), como esperado, é notório o contributo mineralógico proveniente desta amostra, tais como a caulinite e o quartzo). No que concerne à fração argilosa, a sua proporção diminui para valores <60 %, com maior percentagem em caulinite (35 %), seguido da esmectite (22 %) e ilite (1 %). A figura 19 permite averiguar as principais diferenças entre as formulações BVS 17 e BVS 20.

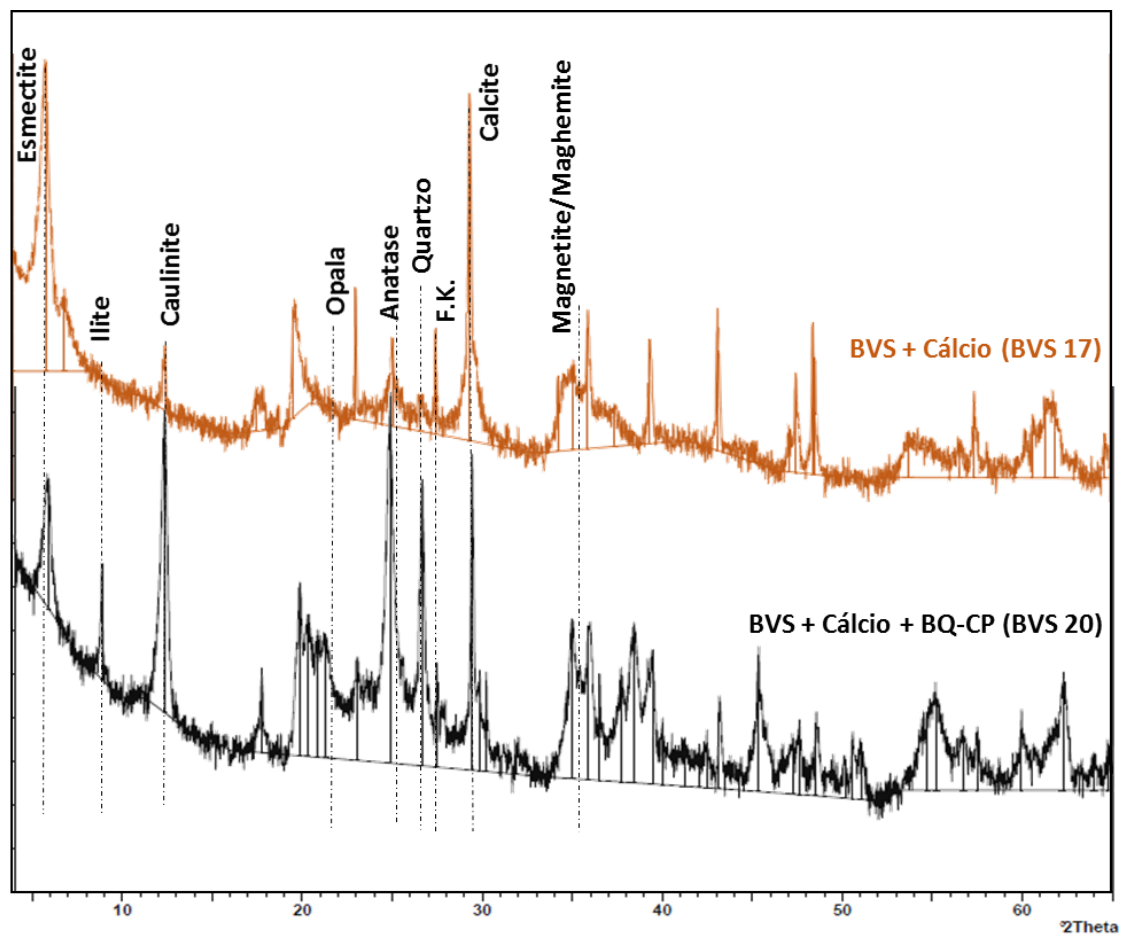


Figura 19 - Difratogramas das formulações BVS 17 (BVS+Cálcio) e BVS 20 (BVS+BQ-CP+Cálcio). Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

Relativamente aos aditivos líquidos, isto é, glicerina e hidrogel, quando formuladas com amostra BVS numa proporção 50/50 (BVS 2 e BVS 7, respetivamente), verifica-se que o mineral não argiloso mais abundante continua a ser a calcite com mais de 20 %. É notória também a ausência de quartzo, feldspato potássico e anatase. A fração argilosa encontra-se em ambas as formulações acima dos 70 %, e apesar de não ter sido efetuada a análise DRX desta fração por dificuldades experimentais,

será de supor composição semelhante à exibida pela amostra BVS. Para efeitos futuros, propõe-se a obtenção da fração  $<2\ \mu\text{m}$  da amostra BVS, adição do aditivo e análise DRX numa película desta fração recorrendo ao método de esfregaço. Na figura 20, estão presentes os difratogramas destas formulações, BVS 2 e BVS 7, juntamente com a do BVS. É visível uma expansão da esmectite de  $15\ \text{\AA}$ , para  $18.5\ \text{\AA}$  (BVS 2) e  $19\ \text{\AA}$  (BVS 7). Estes valores expressam o contributo da glicerina e do hidrogel no aumento do espaçamento basal, isto é, da reflexão do mineral. Em termos de cristalinidade, com a introdução da glicerina na estrutura da amostra esmectítica, parece ter havido uma perda de cristalinidade; já o mesmo não ocorreu com a entrada do hidrogel.

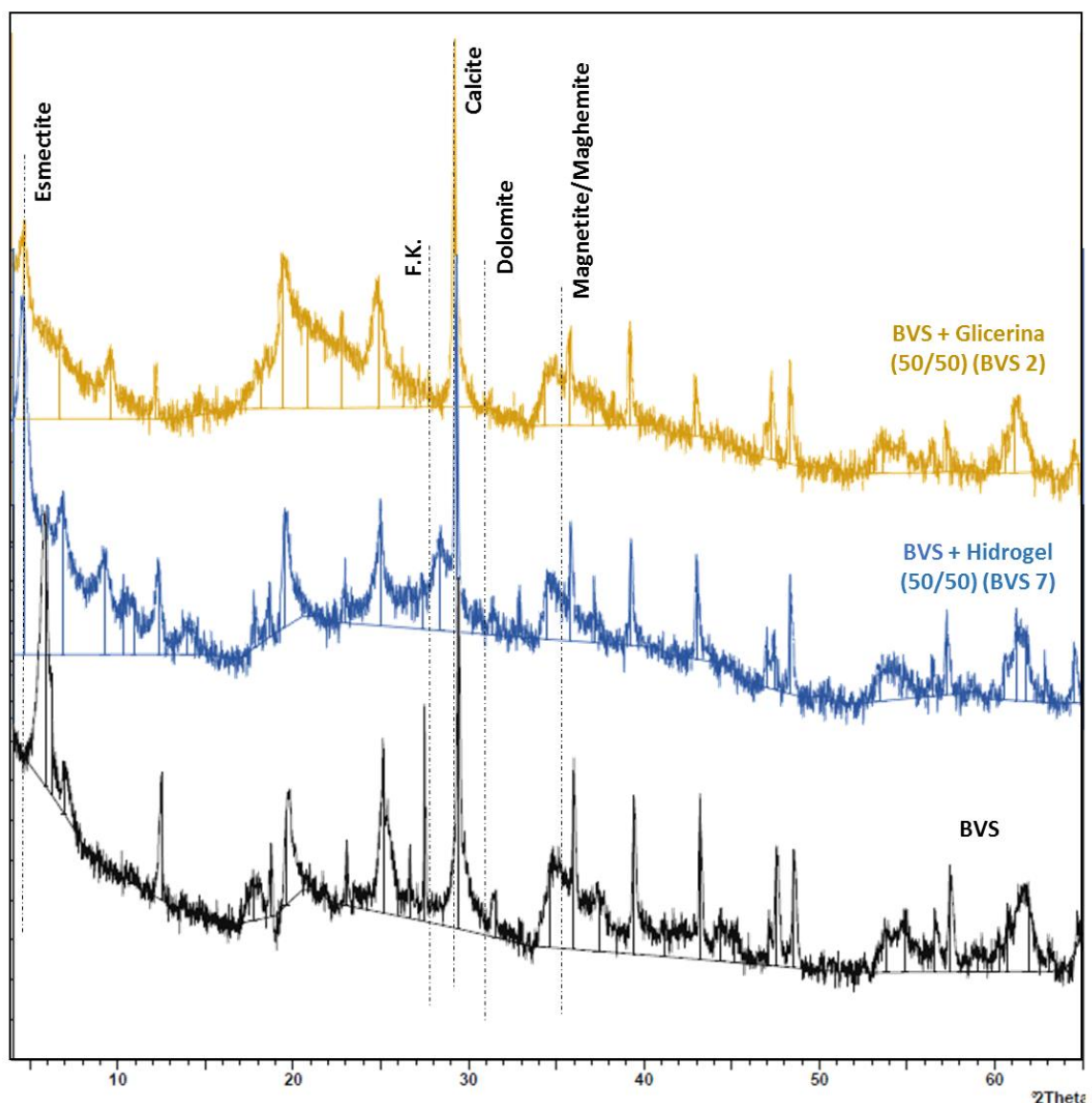


Figura 20 - Difratogramas das formulações BVS com os aditivos líquidos (BVS 2 – glicerina e BVS 7 - Hidrogel).  
Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro.

### 5.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR) permitiu, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4, obter os espectrômetros da amostra BVS e das formulações BVS + Glicerina (BVS 2), BVS + Hidrogel (BVS 7), BVS + BQ-CP (BVS 12), BVS + Cálcio (BVS 17), BVS + Glicerina + Cálcio (BVS 18), BVS + Hidrogel + Cálcio (BVS 19) e BVS + BQ-CP + Cálcio (BVS 20).

Na figura 21 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da amostra esmectítica (BVS) e das duas formulações desta amostra com os dois aditivos líquidos (BVS 2 e 7) numa proporção 50/50, cada uma. De forma geral, as bandas de intensidade entre os 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  e 430-53  $\text{cm}^{-1}$  são característicos dos silicatos e o registo gráfico da amostra BVS parece compatível com o perfil que seria exibido por uma argila rica em esmectite de tipo dioctaédrico. A banda aos 3622  $\text{cm}^{-1}$  parece indicar a presença de uma esmectite com pouca substituição isomórfica Al-Fe no octaedro ou, em alternativa, a presença de illite, característico de alongamento O-H (o que vai de encontro aos dados mineralógicos por DRX). Esta banda não aparece no traçado da amostra BVS 2 pelo que poderá ter sido mascarada com a banda de Al-Al-OH numa estrutura cristalina desordenada (Wilson, 1994).

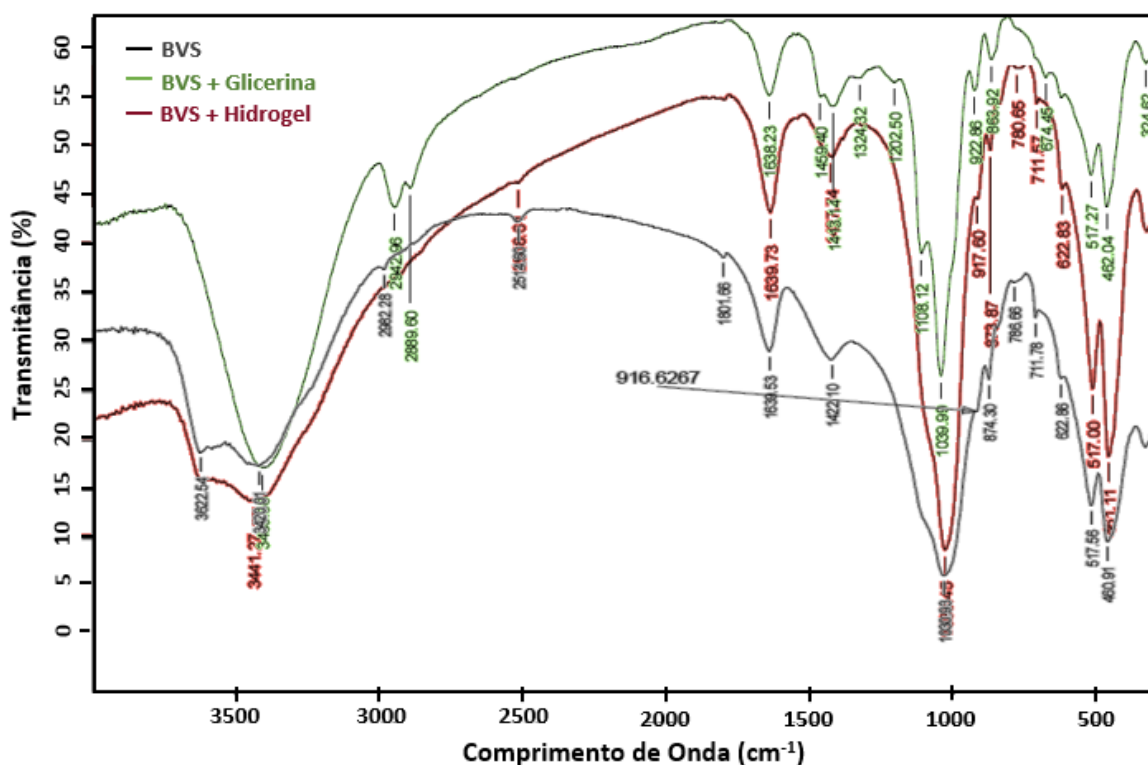


Figura 21 - Espectros da amostra BVS, das formulações BVS + Glicerina (BVS 2) e BVS + hidrogel (BVS 7).



Estes três espectros revelam bandas com diferentes intensidades. A formulação BVS 2 é a que exibe maior intensidade ao longo do espectro, ao passo que a formulação BVS 7 apresenta um espectro com intensidade mais baixa relativamente à amostra BVS até à região  $2750\text{ cm}^{-1}$ , aumentando depois a sua intensidade, mas sempre inferior ao do espectro BVS 2. Além da diferença de intensidades, é visível que entre  $1802 - 325\text{ cm}^{-1}$  não se verificam diferenças nas ligações relativamente à amostra inicial BVS. Entre as bandas  $2982 - 2890\text{ cm}^{-1}$  e  $3404\text{ cm}^{-1}$  é visível uma alteração do espectro devido à introdução da glicerina na estrutura da esmectite, contrariamente ao que sucede com a presença do hidrogel. Aparecem entre os  $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  bandas de absorção C-H que sugerem contaminação orgânica (muito mais pronunciado no caso BVS 2).

Na figura 22, estão apresentados os espectros da formulação BVS 12, assim como da amostra BVS, para efeitos comparativos. É notório que a formulação BVS 12 apresenta, ao longo do espectro, bandas de maior intensidade comparativamente a BVS em resultado do contributo do caulino, evidenciado, nomeadamente, pelas bandas a  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$ , característico deste grupo. Entre as bandas  $1113 - 430\text{ cm}^{-1}$  e  $3696 - 3620\text{ cm}^{-1}$  esta formulação absorve mais intensamente. No entanto, entre  $1640 - 1422\text{ cm}^{-1}$ , as ligações tem uma absorção fraca relativamente à amostra esmectítica.

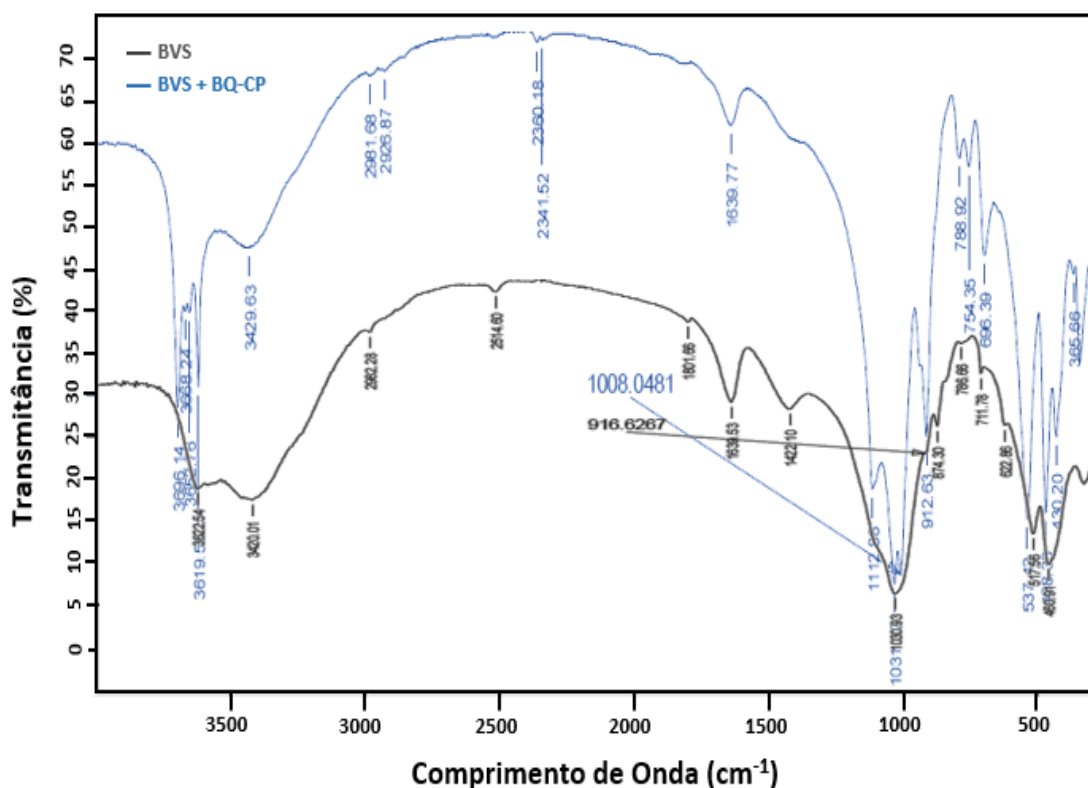


Figura 22 - Espectro da amostra BVS e da formulação BVS + BQ-CP (BVS 12).

Quando a amostra BVS e as respetivas formulações com os aditivos são saturadas em cálcio, BVS 17, 18 e 19, respetivamente, obtêm-se os espectros representados na figura 23. Mais uma vez, as formulações com glicerina e hidrogel são as que evidenciam maior intensidade, comparativamente às restantes. A saturação com cálcio não parece imputar alterações aos traçados gráficos, sugerindo uma indução como catião permutável na estrutura esmectítica.

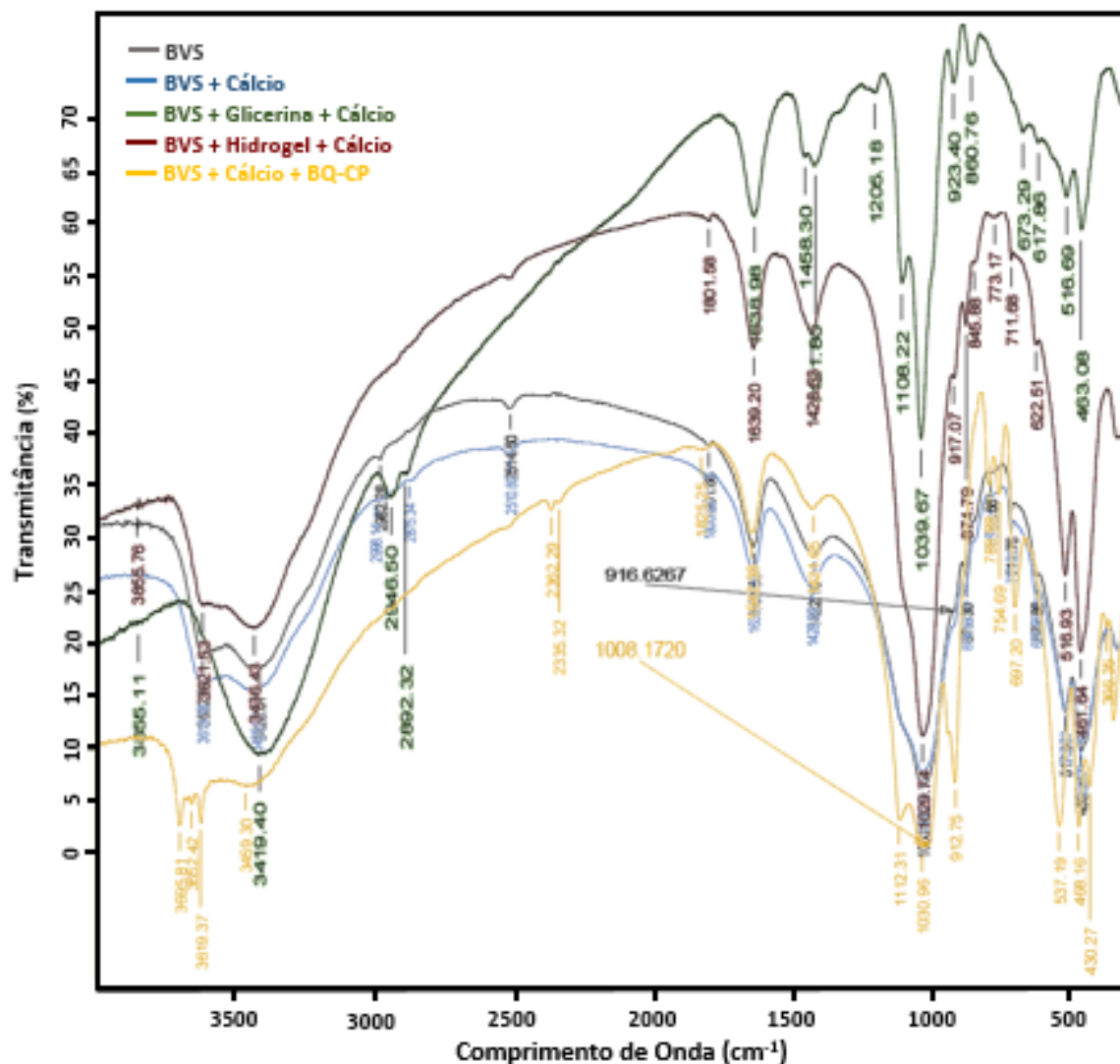


Figura 23 - Espectro da amostra BVS e das formulações com saturação em cálcio (BVS 17, 18, 19 e 20).

Na tabela 6, encontram-se mencionadas todos os comprimentos de onda em  $\text{cm}^{-1}$ , dos espectros analisados anteriormente, assim como a sua respetiva designação.

## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

Tabela 6 - Comprimentos de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e suas designações.

BVS	BVS + Gli	BVS + Hid	BVS + BQ-CP	BVS + Ca	BVS + Gli + Ca	BVS + Hid + Ca	BVS + BQ-CP + Ca	Designação
			3696				3696	OH alongamento de grupos hidroxilo de superfície interna <sup>*(1)</sup>
							3652	OH alongamento de grupos hidroxilo de superfície interna <sup>*(1)</sup>
			3668					OH alongamento de grupos hidroxilo de superfície interna <sup>*(1)</sup>
			3620	3619		3622	3619	OH alongamento de grupos hidroxilo interiores <sup>*(1)</sup>
3623								OH alongamento de grupos hidroxilo estruturais <sup>*(2)</sup>
	3404				3419			OH estiramento da água *
							3459	OH estiramento da água <sup>*(1)</sup>
3420		3441	3430	3426		3436		OH estiramento da água <sup>*(2)</sup>
2982			2982	2998				CO <sub>3</sub> deformação de Calcite (**)
	2943/2890		2927	2875	2947/2892			Bandas de absorção C-H (contaminantes orgânicos) (**)
1640	1638	1640	1640	1639	1639	1639	1642	OH deformação de água *
1422	1413	1428	1422	1429	1422	1429	1422	CO <sub>3</sub> alongamento de Calcite *
	1324							Matéria orgânica (**)
	1108		1113		1108		1112	Si-O alongamento (modo longitudinal) *
1031	1040	1031	1031	1031	1040	1030	1031	Alongamento plano de Si-O*
			1008				1008	Alongamento plano de Si-O *
917	923	917			924	917		Deformação em Al-Al-OH <sup>*(2)</sup>
			913				913	OH deformação de grupos hidroxilo interiores <sup>*(1)</sup>
874	864	874		875	861	875		Deformação em Al-Fe-OH <sup>*(2)</sup>
						846		Deformação em Al-Mg-OH *
			789				789	Si-O <sup>*(1)</sup>
787		781		786		773		Si-O estiramento do Quartzo *
			754				755	Si-O perpendicular <sup>*(1)</sup>
712	711		712		712			CO <sub>3</sub> deformação de Calcite (***)
	674		700		673		697	Si-O <sup>*(2)</sup>
623		621		623	618	623		Al-O e Si-O agrupados para fora do plano <sup>*(2)</sup>
			537				537	Deformação em Al-O-Si <sup>*(1)</sup>
518	517	517		517	518	517		Deformação em Al-O-Si <sup>*(2)</sup>
461	462	461	468	461	463	462	468	Deformação em Al-O-Si <sup>*(2)</sup>
			430				430	Deformação em Al-O-Si <sup>*(1)</sup>

(1)– Kaolinite; (2) – montmorillonite; Gli – Glicerina; Hid – Hidrogel; Ca – Cálcio; \* - Madejová, J. & Komadel, P., 2001; (\*\*)- Wilson, 1994). (\*\*\*) - Fernández-Carrasco, 2012

### **5.3. Análise Química**

#### **5.3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)**

Os elementos maiores da composição química das amostras e formulações em estudo foram determinados por FRX, através da fração  $<63\ \mu m$ , de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4. Os resultados desta análise podem ser consultados na tabela 7.

Em geral, as amostras e formulações apresentam conteúdos mais elevados em  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  e  $Fe_2O_3$ , que vão de encontro com a assinatura mineralógica revelada por análise DRX, anteriormente apresentada. No entanto, como a sílica é o óxido mais abundante, ou seja, com um teor acima dos 45 %, a composição, no geral, é essencialmente siliclástica. O predomínio de filossilicatos justifica a elevada percentagem de  $Si_2O$ ,  $MgO$  e  $Al_2O_3$ . Os elementos Na, P, S, K e Fe, são os que se encontram menos abundantes na composição.

As amostras BVS e BQ-CP distinguem-se pelo conteúdo em Mg, Al, Ca e Fe, isto porque, BQ-CP, sendo caulinítica, manifesta maior quantidade em Al, ao passo que a amostra esmectítica se destaca pelo seu conteúdo em Mg, Ca e Fe. No que concerne às formulações com os aditivos líquidos, com a adição da glicerina à amostra BVS (BVS 2 – 6), de modo geral, ocorreu um pequeno decréscimo na concentração dos elementos e um aumento da perda ao rubro, comparativamente à análise da composição da amostra BVS. Em contrapartida, com a junção do hidrogel à amostra BVS, verificou-se um ligeiro aumento em P, K, Ca, Ti, Fe e Mn, sendo a formulação com uma razão 50/50 que evidencia mais esse aumento. Relativamente às formulações de BVS com BQ-CP (BVS 12 a BVS 16), é visível que os teores de Na, P e S continuam comparativamente iguais aos valores observados anteriormente. Os elementos Mg, Ca, Ti e o Fe apresentam valores mais baixos, comparativamente a BVS e mais elevados que BQ-CP. A tendência que se verifica é um aumento à medida que a quantidade de BVS vai aumentando e BQ-CP diminuindo. No entanto, relativamente ao Al e ao K, ocorre exatamente o oposto ao verificado nos elementos anteriores. Estes resultados são os esperados, de acordo com a composição química das amostras BVS e BQ-CP. Além dos elementos referidos, é importante destacar os elementos Mn, Ba e Cr, que apresentam teores muito baixos, mas que, no entanto aparecem em maiores quantidades, comparativamente às amostras BVS e BQ-CP, como pode ser comprovado através da análise dos elementos menores na tabela seguinte. Com a saturação das formulações BVS 2 e 7 (BVS + glicerina e BVS + hidrogel, respetivamente), relativamente à glicerina, verificou-se em aumento do Al e do Ca, contrariamente à formulação com hidrogel que não sofreu nenhuma mudança com a saturação.

Com a saturação da amostra BVS em cálcio (BVS 17), verificou-se um ligeiro aumento de Ca e diminuição de Mg como também a presença de Cl, Mn, Ba e Cr que não se encontram presentes nem na amostra BVS nem na amostra BQ-CP. Este facto sugere contributo dos aditivos no conteúdo em Ca da amostra. Adicionando caulino à formulação anterior BVS 17 (BVS 20), verifica-se que ocorreu uma diminuição na concentração em Mg, Ca, Fe e Ti, ao passo que o Al, Si e o K sofreram um aumento nas suas concentrações. Os restantes elementos presentes na tabela, nomeadamente o Na, P, S, K e Ti, encontram-se geralmente abaixo de 1 %.

Tal como ocorrido para a determinação nos elementos maiores, também os teores em elementos menores foram determinados por FRX, através da fração <63 µm, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4. Os resultados podem ser consultados na tabela 8.

De acordo com a análise química destes elementos, a amostra BVS apresenta teores elevados em Cr, Mn e Ba, superiores a 360 ppm, e entre os 70 e 90 ppm, encontram-se o V, Ni, Sr e Zr. De salientar, o conteúdo em Cr, Mn, V e Ni, que de acordo com os limites estabelecidos pela Health, Canada (2012), apresentados na tabela 1, do capítulo 1, quando presentes em concentrações superiores a 25 ppm poderão causar alguma toxicidade.

A amostra caulínica, BQ-CP, apresenta valores mais elevados nos elementos Mn, Rb, Zr, Ba e Pb, que se encontram entre os 67 ppm e os 222 ppm. De acordo com os limites máximos, já mencionados, apenas o Pb apresenta um teor que poderá ser considerado prejudicial, pois apresenta-se acima do valor de referência (10 ppm), segundo a tabela 1, com 67 ppm. No que respeita aos elementos potencialmente tóxicos identificados anteriormente, as formulações com BQ-CP apresentam, relativamente ao elemento Pb, um teor superior a 10 ppm. Relativamente ao V e ao Ni, como visto anteriormente, a amostra BVS contrariamente à BQ-CP, apresenta teores muito elevados destes dois elementos, tendo-se verificado com a formulação destas duas amostras que, apesar destes elementos continuarem acima do limite, com a junção da amostra BQ-CP, os seus teores baixaram significativamente, sendo a formulação com a razão 50/50 a mais adequada para aplicação.

Na formulação BVS 17 (BVS + cálcio), a saturação da amostra BVS em cálcio contribui para a ausência de dois elementos potencialmente tóxicos na amostra BVS, o Cr e Mn; no entanto, o teor de Cd atingiu níveis que estão acima dos limites prejudiciais, apresentando um teor de 3,9 ppm.

## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

*Tabela 7 - Composição química das amostras e formulações em estudo, relativa aos Elementos Maiores (%), determinada por FRX.*

Amostras Formulações		Razões	LOI	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	Cl	CaO	TiO2	Fe2O3	MnO	Ba	Cr
			(%)														
BVS		-	13,56	0,03	5,34	14,81	46,88	0,15	0,01	0,78	nd	9,80	0,68	7,71	0,08	nd	nd
BQ-CP		-	11,88	0,03	0,21	35,28	49,33	0,09	0,03	1,31	nd	0,07	0,13	1,57	nd	nd	nd
BVS 2	BVS+Glicerina	50/50	41,08	nd	3,29	9,92	32,66	0,11	nd	0,50	nd	6,22	0,46	6,06	0,07	nd	nd
BVS 3		60/40	44,56	nd	3,13	9,35	30,52	0,11	nd	0,47	nd	5,91	0,44	5,80	0,07	nd	nd
BVS 4		70/30	37,38	nd	3,54	10,53	34,41	0,12	nd	0,54	nd	6,78	0,51	6,47	0,08	nd	nd
BVS 5		80/20	30,97	nd	3,91	11,60	38,08	0,13	nd	0,59	nd	7,34	0,55	7,11	0,09	nd	nd
BVS 6		90/10	26,45	nd	4,18	12,34	40,40	0,15	nd	0,64	nd	7,99	0,59	7,55	0,10	nd	nd
BVS 7	BVS+Hidrogel	50/50	17,00	nd	5,23	12,97	42,17	0,21	nd	0,86	nd	12,28	0,87	8,55	0,14	nd	nd
BVS 8		60/40	13,92	nd	4,85	14,42	47,11	0,17	nd	0,74	nd	9,57	0,69	8,74	0,11	nd	nd
BVS 9		70/30	14,13	nd	4,82	14,44	47,26	0,17	nd	0,74	nd	9,38	0,68	8,64	0,11	nd	nd
BVS 10		80/20	13,31	nd	4,86	14,75	47,71	0,17	nd	0,74	nd	9,33	0,68	8,73	0,11	nd	nd
BVS 11		90/10	13,80	nd	4,79	14,88	47,42	0,17	nd	0,73	nd	9,24	0,66	8,60	0,10	nd	nd
BVS 12	BVS+BQ-CP	50/50	13,18	0,04	2,14	26,58	47,16	0,12	0,01	1,01	nd	4,65	0,37	4,59	0,06	0,03	0,03
BVS 13		60/40	13,41	0,04	2,56	24,60	47,05	0,15	0,01	0,93	nd	5,68	0,42	4,99	0,06	0,03	0,03
BVS 14		70/30	13,17	0,04	2,93	23,34	47,26	0,14	0,01	0,89	nd	6,04	0,44	5,58	0,07	0,03	0,04
BVS 15		80/20	13,29	0,03	3,42	21,81	47,44	0,14	0,01	0,84	0,01	6,37	0,48	nd	0,08	0,04	0,03
BVS 16		90/10	13,64	0,03	4,07	18,83	47,71	0,15	0,01	0,70	nd	7,49	0,52	6,64	0,08	0,04	0,04
BVS 17	*	50/50	14,25	0,07	4,34	14,23	47,21	0,14	0,03	0,67	0,04	10,39	0,65	7,74	0,11	0,03	0,05
BVS 18	**	50/50	30,85	nd	3,32	11,68	36,37	0,16	nd	0,64	nd	10,20	0,60	6,48	0,09	nd	nd
BVS 19	***	50/50	17,63	nd	4,29	13,82	42,35	0,19	nd	0,85	nd	11,86	0,80	8,12	0,12	nd	nd
BVS 20	****	50/50	11,19	0,04	1,08	29,10	48,64	0,10	0,01	1,22	0,03	4,09	0,31	4,06	0,04	0,03	0,02

nd – Não determinado; \*- Saturação; \*\*- Saturação com glicerina; \*\*\*-Saturação com hidrogel; \*\*\*\*- Saturação com BQ-CP



## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

Quando adicionada amostra caulínica (BVS 20), verifica-se a mesma situação analisada nas formulações BVS 12 à BVS 16, à excepção do Cd, que aumentou de teor para limites tóxicos com 4,5 ppm. Uma vez que a amostra BVS e algumas formulações apresentam elementos com teor de ppm mais elevados do que os limites máximos admissíveis por entidades como a Health Canada e European Medicines Agency (assinalado a vermelho na tabela 8), seria conveniente, como trabalho futuro, a avaliação da biodisponibilidade destes elementos, para que seja possível utilizar, na prática, estes materiais com elementos acima dos limites recomendáveis.

*Tabela 8 - Composição química das amostras e formulações em estudo, relativas aos Elementos Menores (ppm).*

El. Men.	BVS	BQ-CP	BVS 12	BVS 13	BVS 14	BVS 15	BVS 16	BVS 17	BVS 20
			BVS + BQ-CP					BVS + Ca	BVS + Ca + BQ-CP
			50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	50/50	50/50
Sc	31	<LD	15,2	17,3	21,2	22,9	26,6	31,4	12,2
V	78,8	<LD	35,8	42,5	46,8	50,6	60,1	76,6	30,2
Cr (%)	0.05	<LD	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.02
Mn (%)	0.08	<LD	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08	0.11	0.04
Co	18,2	<LD	8,6	11	10,1	11,6	14,3	20,3	6,6
Ni	87,1	<LD	37,3	45,3	51,9	52,7	61,8	81,6	35,5
Cu	10,3	<LD	9,2	6,2	10,6	9,4	7,4	11,1	8,9
Zn	53,4	59,4	54,5	53,2	50,9	48,2	46,5	84	60,7
Ga	11,6	32,3	22,5	19,9	18,4	17,4	13,4	12,4	24,9
Ge	<LD	1,5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Br	2,2	7,5	2,8	3,3	5,7	4,5	4,6	2,2	2,6
Rb	61	221,2	134,2	116,7	101	86,8	63,2	53,4	143,4
Sr	74,3	41,6	55,5	60,9	61,1	62,4	66,6	39	38,7
Y	15	11,9	11,8	13,1	12	11,1	11,1	15,9	13,2
Zr	80,3	132,7	100,7	98,5	89	83,2	76	88,7	106,9
Nb	4,6	12,3	8	7,5	6,6	5,7	4,4	5,5	8,7
Mo	<LD	<LD	0,9	<LD	<LD	0,8	1,1	1,4	0,9
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,9	4,5
Sn	6	16,6	11,4	9,9	8	8,2	5,8	7,4	11,2
Cs	10,3	30,8	20,9	18	18,6	15	13	11,5	25,8
La	<LD	11,8	11,3	LD	LD	10,3	10,8	12,6	10,9
Ce	27,4	24,2	21,6	27	26,3	27,5	33,4	35,6	25,4
Nd	9,5	15,6	13,3	10,8	10	10,6	11,1	13,5	13,9
Sm	<LD	7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hf	<LD	4,6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
W	11,4	<LD	7,3	5,1	6,6	10,1	10,1	12,2	5,1
Ti	<LD	2,8	2,8	2,2	2,8	<LD	<LD	<LD	3,1
Pb	6,8	67,4	33,7	31,8	25,3	19,9	13,8	10	37,3
Bi	<LD	5,5	2,1	1,9	<LD	<LD	<LD	<LD	2,2
Th	3,2	5,3	3,4	3,2	2,7	3,9	<LD	3,8	4
U	1,5	15,2	7,6	7,5	5,5	3,9	3	2,0	8,8

Ca- Cálcio; LD – limite de deteção; El. Men. – Elementos Menores.



### 5.3.2. Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca

A capacidade de troca catiónica (CTC), propriedade de relevância exibida pelos minerais de argila, foi determinada pelo método do acetato de amónio, utilizando 5 g da amostra da fração  $<63 \mu\text{m}$ .

A discussão do método pode ser consultada no capítulo 4.

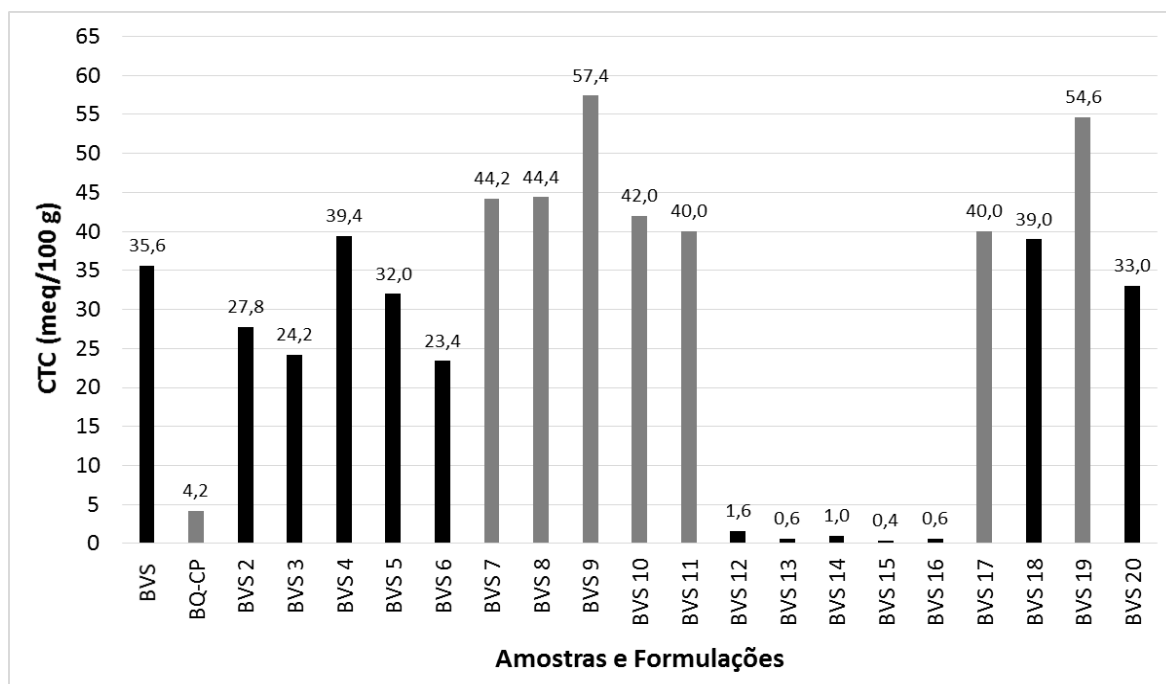


Figura 24 - Valores da CTC das amostras e formulações em estudo.

Na figura 24 são apresentados os valores da CTC das amostras e formulações em estudo. A amostra esmectítica (BVS) apresenta um valor de 35,6 meq/100 g, muito superior à amostra caulinítica (BQ-CP) com 4,2 meq/100g, o que significa que é ajustável pelo tipo de mineral argiloso predominante numa e na outra amostra. Como as esmectites exibem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas como nas folhas octaédricas, os catiões são mais suscetíveis a trocas (Santos, 1989). Quando juntamos estas duas amostras (BVS 12 à BVS 16), de acordo com os resultados referidos, a tendência que se verifica é uma diminuição drástica da CTC por influência da caulinite, chegando a valores da ordem dos 0,4 meq/100 g.

Com a adição da glicerina à amostra BVS em várias proporções (BVS 2 - 6), a CTC variou entre os 23,4 e os 39,4 meq/100 g, verificando-se, desta forma, baixa interferência do aditivo. Já nas formulações com hidrogel e BVS (BVS 7 - 11), a CTC teve tendência a aumentar para valores entre os 40 e os 57,4 meq/100g, o que significa que o hidrogel terá ocupado espaços intercalares, facilitando a saída de elementos da estrutura e potenciando, desta forma, a CTC.

Quando a amostra BVS é saturada em cálcio (BVS 17), verifica-se um ligeiro aumento da CTC, relativamente a BVS por si só. Este aumento é, provavelmente, devido ao tipo de catião de troca, pois o cálcio, sendo divalente e atendendo ao seu raio iónico, é certamente um dos principais potenciadores de troca. Quando é adicionada glicerina (BVS 18), não se verifica grande alteração, mas o mesmo não acontece com a adição do hidrogel (BVS 19), que, tal como nas formulações (BVS 7 à BVS 11), contribui para o aumento desta propriedade.

Em conjunto com a CTC, também foram determinados os catiões de troca ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ), através da análise do filtrado por Espectrometria de Absorção Atómica de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4.

Na tabela 9 encontram-se os resultados obtidos para a determinação dos catiões permutáveis e, facilmente, se constata que a amostra BVS apresenta maiores concentrações nos quatro catiões permutáveis, sendo que, é na amostra BVS que se verifica maior concentração nesse elemento com 2466 ppm. Nas formulações BVS 12 a BVS 16, verifica-se um decréscimo muito significativo nos quatro elementos, justificado através dos valores de CT apresentados pela amostra BQ-CP, embora o Mg continue a ser o principal CT. No que respeita às formulações da amostra BVS com a glicerina e o hidrogel (BVS 2 - 6 e BVS 7 - 11, respetivamente), verifica-se que, com a adição do hidrogel, ocorre um aumento do K, Na e Ca, relativamente à amostra em BVS. No entanto, o Mg baixou significativamente com o hidrogel. No que concerne à glicerina, houve uma diminuição de K, Mg e Na; contudo, o teor em Ca subiu consideravelmente. Estes dados parecem sustentar a hipótese de um desarranjo estrutural da esmectite, deixando libertar os CT que preenchem os espaços intercalares. Estes valores de Mg podem ser também explicados uma vez que, ambos os aditivos apresentam teores de Mg abaixo do limite de deteção do método.

Relativamente à formulação da amostra BVS saturada em cálcio (BVS 17), é notório que o cálcio entrou na estrutura de BVS, uma vez que o catião com maior expressão é o Ca. No entanto, ocorreu uma diminuição nos restantes catiões, Mg, K e Na. Provavelmente, o Ca terá trocado com os outros catiões de troca existentes na estrutura do mineral, e desta forma, aumentado o seu teor. Quando foi adicionada glicerina à formulação anterior (BVS 18), este aditivo apenas contribuiu para reduzir a concentração dos catiões K e Na. No entanto, com a adição de hidrogel (BVS 19), é visível a sua enorme influência na amostra BVS, aumentando ainda mais os CT em que é rico. A formulação BVS 20, apenas veio confirmar a contribuição da amostra BQ-CP para a redução dos CT.

## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

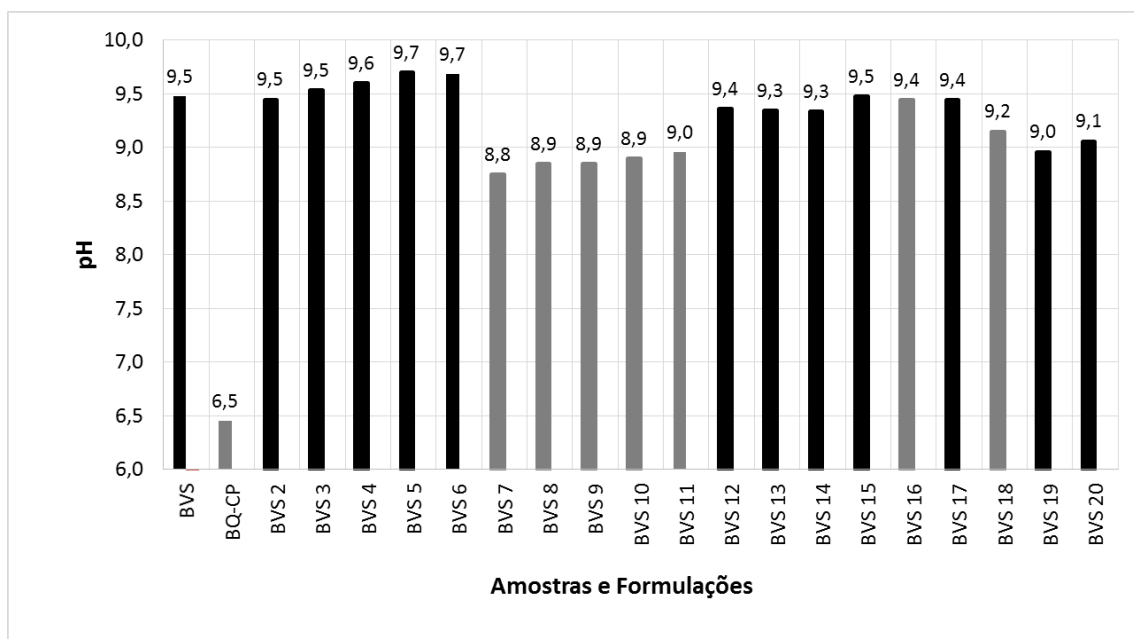
Tabela 9 - Valores dos Catiões de Troca (ppm) das amostras e formulações em estudo.

Amostras e Formulações		Razões	Catiões de Troca (ppm)			
			K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
BVS		-	147	2466	153	300
BQ-CP		-	36	175	20	75
BVS 2	BVS / Glicerina	50/50	122	2122	47	1977
BVS 3		60/40	124	2163	51	1674
BVS 4		70/30	135	2130	60	1908
BVS 5		80/20	127	2162	53	1941
BVS 6		90/10	137	2070	54	1825
BVS 7	BVS / Hidrogel	50/50	168	1947	743	2364
BVS 8		60/40	167	1903	534	2856
BVS 9		70/30	152	1980	345	2876
BVS 10		80/20	145	2084	254	3224
BVS 11		90/10	139	2069	138	1774
BVS 12	BVS / BQ-CP	50/50	19	71	51	29
BVS 13		60/40	21	63	50	29
BVS 14		70/30	27	71	51	27
BVS 15		80/20	27	60	56	29
BVS 16		90/10	28	63	54	19
BVS 17	BVS + Ca	Saturação <sup>(1)</sup>	38	0	24	51
BVS 18	BVS + Ca + Gli	50/50 <sup>(2)</sup>	27	3	9	64
BVS 19	BVS + Ca + Hid	50/50 <sup>(3)</sup>	45	2	1112	136
BVS 20	BVS + Ca + BQ-CP	50/50 <sup>(4)</sup>	27	2	19	54
Glicerina		-	80	<LD	280	<LD
Hidrogel		-	1200	<LD	38800	2000

<sup>(1)</sup>- BVS saturado em Cálcio; LD- Limite de deteção.

### 5.3.3. pH

Na figura 25, estão apresentados os valores de pH determinados segundo a metodologia descrita no capítulo 4, desta dissertação.



*Figura 25 - Valores de pH observados nas amostras e formulações em estudo.*

Através da figura anterior é visível que a amostra BVS apresenta um pH básico isto é, pH= 9,5 e no geral, todas as formulações também apresentam pH semelhante, à exceção das formulações com amostra BQ-CP, que apesar de serem na mesma básica, apresentam-se ligeiramente inferiores. Esta diminuição de valores deve-se ao facto da amostra BQ-CP ter um pH mais baixo. Relativamente aos aditivos, tal como já referido, não influenciam de forma significativa o pH da amostra BVS. Acrescenta-se a informação de que o pH da glicerina e do hidrogel usados nestas formulações foram de 5,6 e 6,4, respetivamente, que apesar de serem ácidos, não tiveram grande influência nas formulações. No geral, os resultados obtidos revelam que não há qualquer inconveniente no uso destas amostras e formulações para aplicação tópica pois, segundo Santos (2011) a maioria das amostras empregues para usos farmacêuticos e cosméticos devem apresentar pH superior a 6.

### 5.3.4. Microscopia SEM e Análises Químicas EDS

Através do método SEM-EDS, pretendeu-se obter imagens das partículas argilosas, assim como a determinação da sua composição química, de acordo com o método mencionado no capítulo 4. Foram analisadas as amostras BVS e BQ-CP, as formulações BVS + glicerina (BVS 2), BVS + hidrogel (BVS 7) e ainda BVS saturado em Cálcio (BVS 17), todas com proporções 50/50.

A amostra BVS revela a presença de partículas esmetctíticas com um arranjo escamoso (Figura 26), com contornos muito irregulares. Já a amostra caulinitica (BQ-CP), de acordo com a figura 27, exibe as suas partículas com estrutura muito arredondada e com contornos maioritariamente arredondados também.

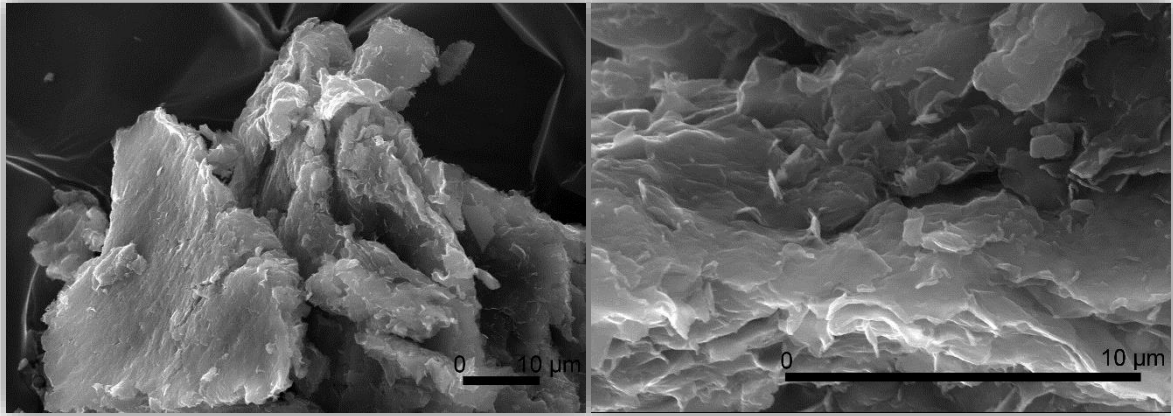


Figura 26 - Imagens da amostra BVS representativas do SEM. Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.

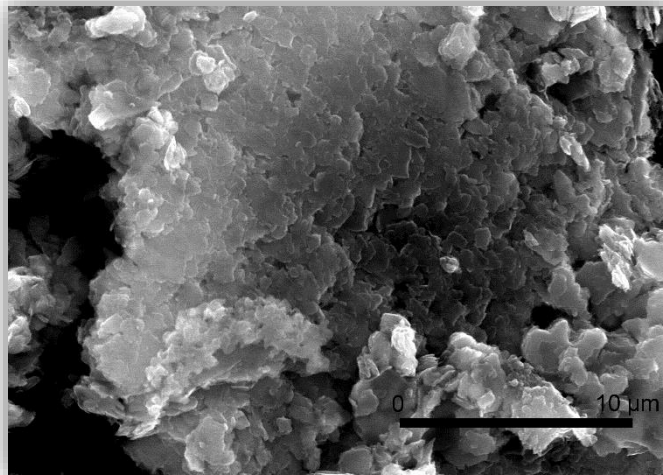
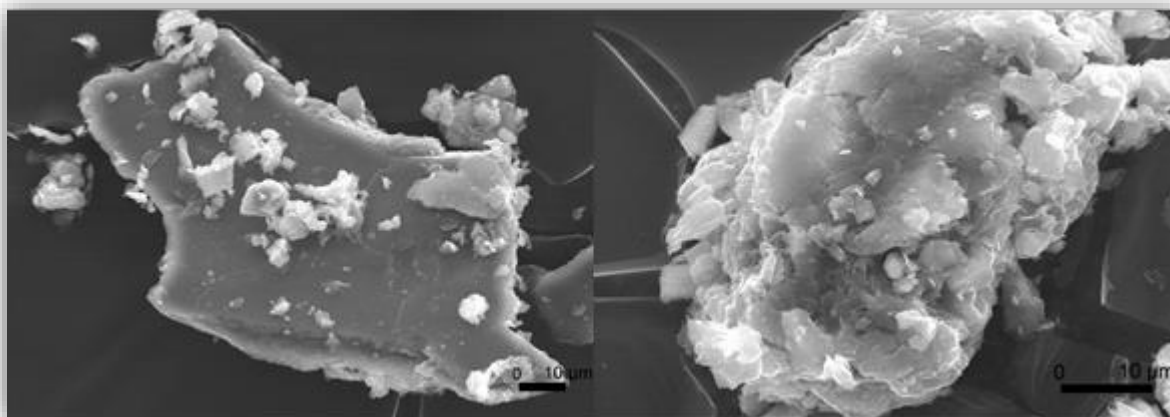


Figura 27 - Imagem da amostra BQ-CP representativa do SEM. Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.

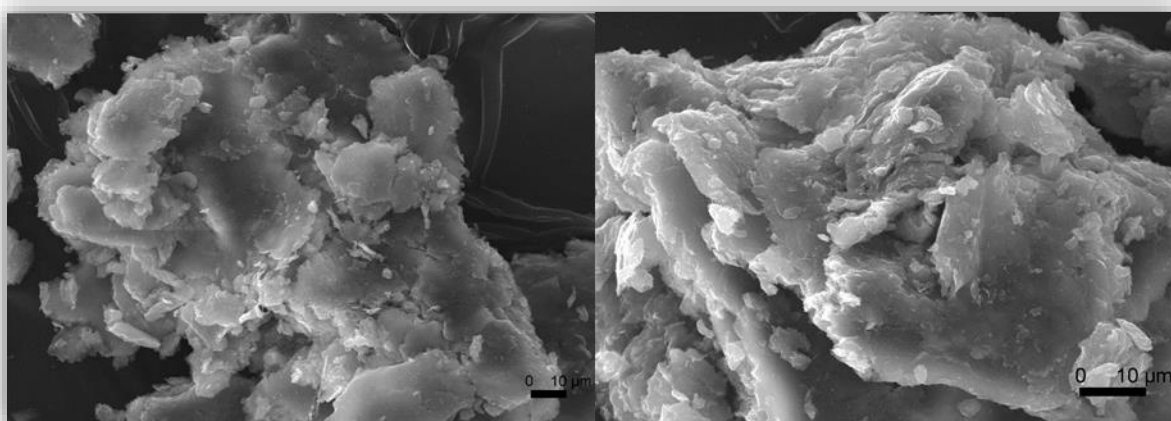
Quando a amostra BVS é saturada em cálcio, como se pode observar na figura 28, apresenta uma estrutura composta por aglomerados de diversas formas.

Com a adição de glicerina à amostra BVS (Figura 29) observa-se a presença de uma partícula alongada, isolada e ligeiramente transparente, com a presença de pequenos grãos mais esbranquiçados, que poderão corresponder à glicerina. Mais uma vez e como ocorrido na amostra anterior, a glicerina poderá não estar homogénea em toda a amostra. Com o hidrogel verifica-se,

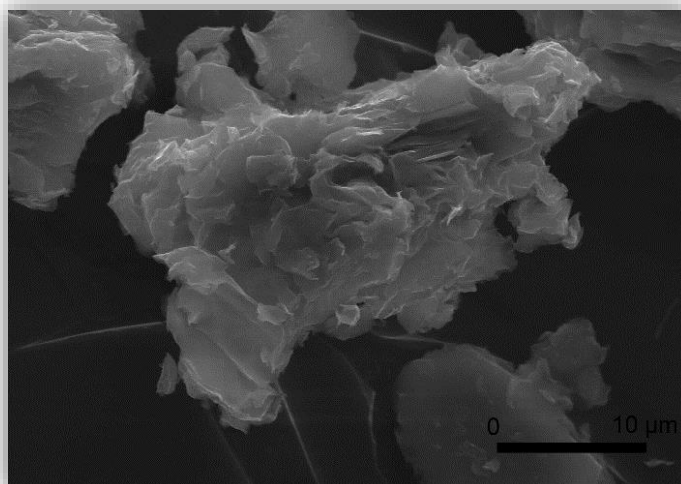
através da análise SEM observável na figura 30 uma estrutura com uma morfologia fibrosa, com contornos irregulares e ligeiramente transparente.



*Figura 28 - Imagens da amostra BVS saturada em Cálcio representativa do SEM. Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.*



*Figura 29 - Imagens da amostra BVS + Glicerina representativa do SEM. Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.*



*Figura 30 - Imagem da amostra BVS + Hidrogel representativa do SEM. Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.*



Na tabela 10, é possível averiguar as fórmulas estruturais médias das partículas esmectíticas e formulações referidas anteriormente. Estas fórmulas foram obtidas através da análise EDS, de forma a obtermos as quantidades dos elementos presentes na estrutura.

*Tabela 10 - Fórmulas Estruturais Médias das partículas esmectíticas estudadas obtidas através da análise EDS para as diversas formulações.*

Amostras e Formulações	Fórmula Estrutural Média
BVS	$\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,17}\text{K}_{0,06}(\text{Al}_{1,10}\text{Fe}_{0,29}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{Si}_{3,99}\text{Al}_{0,01})(\text{OH})_2$
BVS + Glicerina	$\text{Ca}_{0,16}\text{K}_{0,14}(\text{Al}_{0,92}\text{Fe}_{0,64}\text{Mg}_{0,86})\text{O}_{10}(\text{Si}_{3,43}\text{Al}_{0,54}\text{Ti}_{0,02})(\text{OH})_2$
BVS + Hidrogel	$\text{Na}_{0,12}\text{Ca}_{0,16}(\text{Al}_{0,76}\text{Fe}_{0,82}\text{Mg}_{0,60})\text{O}_{10}(\text{Si}_{3,62}\text{Al}_{0,38})(\text{OH})_2$
BVS + Cálcio	$\text{Na}_{0,01}\text{Ca}_{0,38}\text{K}_{0,05}(\text{Al}_{1,06}\text{Fe}_{0,44}\text{Mg}_{0,29})\text{O}_{10}(\text{Si}_{3,95}\text{Al}_{0,06})(\text{OH})_2$

O método de SEM-EDS apresenta algumas limitações, nomeadamente quando se analisa um ponto em particular da superfície de uma amostra, já que o que os eletrões e fotões que são emitidos por esta, após incidência do feixe de eletrões, não provém só da área analisada, mas também do interior e do redor da zona de incidência. Mas, para o caso em estudo, não se considerou ser uma limitação relevante.

### 5.4. Ensaios Físicos

Os ensaios físicos realizados para este estudo foram o índice de plasticidade, a abrasividade e os tempos de arrefecimento segundo os procedimentos descritos no capítulo 4. Os resultados e respetiva discussão são apresentados nas secções que se seguem.

#### 5.4.1. Índice de Plasticidade

Como descrito no capítulo 4, o Índice de Plasticidade (IP), é o resultado da diferença entre o Limite de Liquidez (LL) e o Limite de Plasticidade (LP) (Anexo III). Os resultados destes três parâmetros podem ser analisados através da tabela 11.

No que concerne à amostra BVS, verifica-se que esta apresenta um LL= 76 %. Relativamente aos aditivos, é notório que a glicerina baixa consideravelmente o LL para valores inferiores a 10 %, tornando as formulações BVS 2 e 18 não plásticas. O contrário acontece com o hidrogel, que aumenta este parâmetro em relação à amostra BVS para valores acima dos 80 %, tanto na formulação BVS 7 como na BVS 19. Com a formulação da amostra BVS com BQ-CP, os valores do LL

## 5. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

baixam um pouco, comparativamente a BVS, variando entre os 64 % e os 71 %, por influência da amostra BQ-CP que apresenta um LL= 60 %. Quando ocorre saturação em cálcio da amostra BVS e das formulações com a glicerina, o hidrogel e BQ-CP, verifica-se o mesmo comportamento dos aditivos no LL, referidos anteriormente. Para o limite de plasticidade (LP), o valor obtido para BVS foi de 44 %. Com a adição dos aditivos, verifica-se a mesma tendência verificada no LL.

Tabela 11 - Valores dos Limites de Liquidez e Plasticidade e respetivo Índice de Plasticidade das amostras e formulações em estudo.

Amostras e Formulações		Razões	LL (%)	LP (%)	IP (%)
BVS		-	76	44	33
BQ-CP		-	60	40	19
BVS 2	BVS + Gli	50/50	6	11	NP
BVS 7	BVS + Hid	50/50	89	45	44
BVS 12	BVS + BQ-CP	50/50	65	41	24
BVS 13		60/40	64	45	19
BVS 14		70/30	67	44	23
BVS 15		80/20	71	46	25
BVS 16		90/10	68	36	33
BVS 17	Saturação <sup>(1)</sup>	50/50	71	31	39
BVS 18	Saturação + Gli	50/50	7	17	NP
BVS 19	Saturação + Hid	50/50	82	28	54
BVS 20	Saturação + BQ-CP	50/50	53	38	16

(1)-Amostra BVS saturada em Cálcio; Gli- Glicerina; Hid- Hidrogel; NP- Não Plásticos.

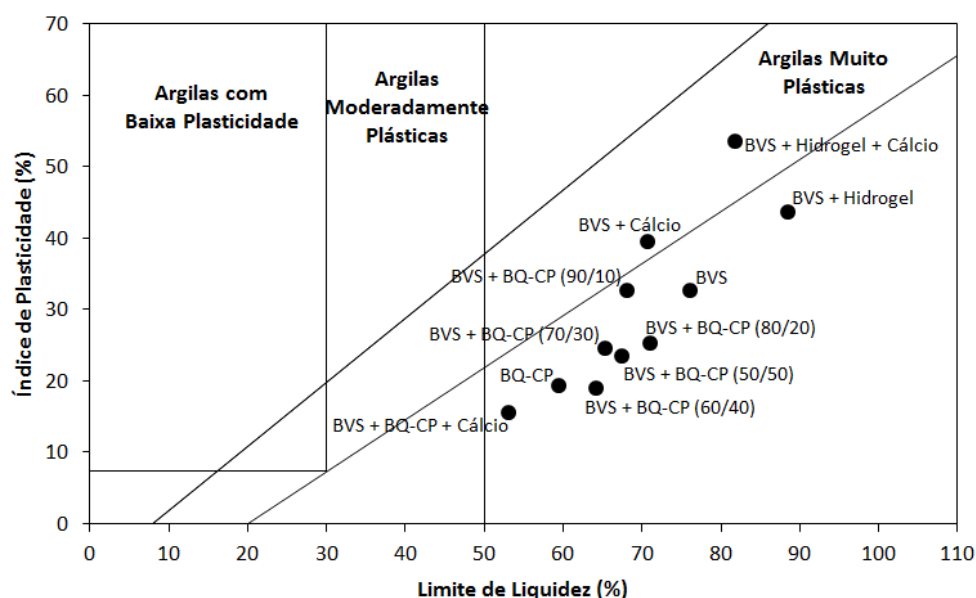


Figura 31 - Gráfico Holtz and Kovacs, com representação dos resultados obtidos por Fall Cone Test.



De acordo com os resultados obtidos pelo Fall Cone Test, apresentados no gráfico da figura 31, e atendendo aos limites estabelecidos por Atterberg (1911), a amostra BVS e suas formulações, apresentam-se maioritariamente plásticas, com exceção das formulações com glicerina (BVS 2 e 18) como já mencionado. No entanto, é nas formulações com hidrogel, que se verifica maior IP, sendo a BVS 19 aquela que apresenta maior plasticidade com 54 %.

### 5.4.2. Abrasividade

O método utilizado para a determinação da abrasão (A) e do índice de abrasividade (IA) encontra-se descrito no capítulo 4, e permitiu obter os resultados apresentados na tabela 12.

*Tabela 12 - Valores de Abrasão e Índice de Abrasividade das amostras e formulações em estudo.*

Amostras e Formulações		Razões	A (g)	IA (g/m <sup>2</sup> )
BVS		-	0,03	98
BQ-CP		-	0,05	174
BVS 2	BVS + Glicerina	50/50	0,06	200
BVS 3		60/40	0,05	161
BVS 4		70/30	0,03	111
BVS 5		80/20	0,03	102
BVS 6		90/10	0,03	98
BVS 7	BVS + Hidrogel	50/50	0,05	167
BVS 8		60/40	0,05	164
BVS 9		70/30	0,05	167
BVS 10		80/20	0,04	134
BVS 11		90/10	0,04	138
BVS 12	BVS + BQ-CP	50/50	0,05	174
BVS 13		60/40	0,05	170
BVS 14		70/30	0,04	131
BVS 15		80/20	0,03	105
BVS 16		90/10	0,05	118
BVS 17	BVS + Ca	50/50	0,04	115
BVS 18	BVS + Ca + Gli	50/50	0,07	236
BVS 19	BVS + Ca + Hi	50/50	0,05	177
BVS 20	BVS + Ca + BQ-CP	50/50	0,05	180

De acordo com análise da tabela anterior, todos os aditivos contribuíram para um aumento da abrasão e, consequentemente do índice de abrasividade, com valores a variar entre os 98 g/m<sup>2</sup> e os 236 g/m<sup>2</sup>. No entanto, é a glicerina, nomeadamente, nas formulações BVS 2 com 200 g/m<sup>2</sup> e BVS 18 com 236 g/m<sup>2</sup>, que contribui para um IA mais elevado, provavelmente devido a um efeito aglomerante das partículas que poderão ter causado este aumento. É de realçar ainda que as

formulações BVS 12 e BVS 20, também apresentam uma abrasividade elevada quando comparadas com a amostra BVS, isto porque a amostra BQ-CP apresenta um IA maior, que de acordo com a tabela 5, poderá ser provado pela elevada concentração em minerais detríticos tais como o quartzo e feldspato (plagioclase), tendo-se refletido, desta forma, na abrasividade. Até à atualidade não se encontram disponíveis valores normativos para o índice de abrasividade. No entanto, para efeitos comparativos, de acordo com Quintela *et al.* (2012), alguns pelóides comerciais, usados em spas ou em centros termais, apresentam um IA superior a 200 g/m<sup>2</sup>. Desta forma, os valores obtidos na tabela anterior podem justificar o uso desta amostra e suas formulações para diversos fins, quer farmacêuticos como cosméticos. Formulações com um maior IA poderão ser mais eficazes para problemas de acne e esfoliação por serem mais abrasivos. Contudo, os que apresentam menor IA serão certamente uma ótima opção para tratamentos em que o produto seja usado diretamente sobre a pele, visto tratarem-se de produtos pouco abrasivos.

### 5.4.3. Tempos de Arrefecimento

Os limites máximo e mínimo para determinação dos tempos de arrefecimento podem ser variados, de acordo com a bibliografia existente. No entanto, no presente trabalho foi adotado o intervalo de 55°C a 30°C (Reis, 2005), uma vez que, de acordo com Gomes (2002), para que o tratamento seja eficaz, é necessário que o material usado para tratamento terapêutico conserve uma temperatura superior a 30°C.

Na figura 32, encontram-se presentes os tempos de arrefecimento da amostra BVS, das suas formulações, bem como da BQ-CP. A amostra BVS apresenta um tempo de arrefecimento de 36,5 minutos, favorável para aplicações em peloterapia. Quando se adiciona glicerina, é visível o aumento significativo do tempo de arrefecimento, indicando que este aditivo tem tendência a ajudar a manter a temperatura da amostra acima dos 30°C durante mais tempo. Relativamente ao hidrogel, quando misturado com BVS, não se verificaram grandes alterações, mantendo as formulações na mesma na ordem dos tempos de arrefecimento da amostra inicial. Já a amostra BQ-CP, por sua vez, provocou uma ligeira diminuição dos tempos das formulações em que entrou, embora ainda dentro dos tempos favoráveis para aplicação tópica. Com a saturação de BVS em cálcio (BVS 17) o tempo médio de arrefecimento baixou para os 20 minutos. No entanto, quando aplicados a glicerina, o hidrogel e a amostra BQ-CP à formulação anterior, os tempos voltaram a

subir significativamente, de acordo com a tendência verificada nas formulações de BVS com os aditivos.

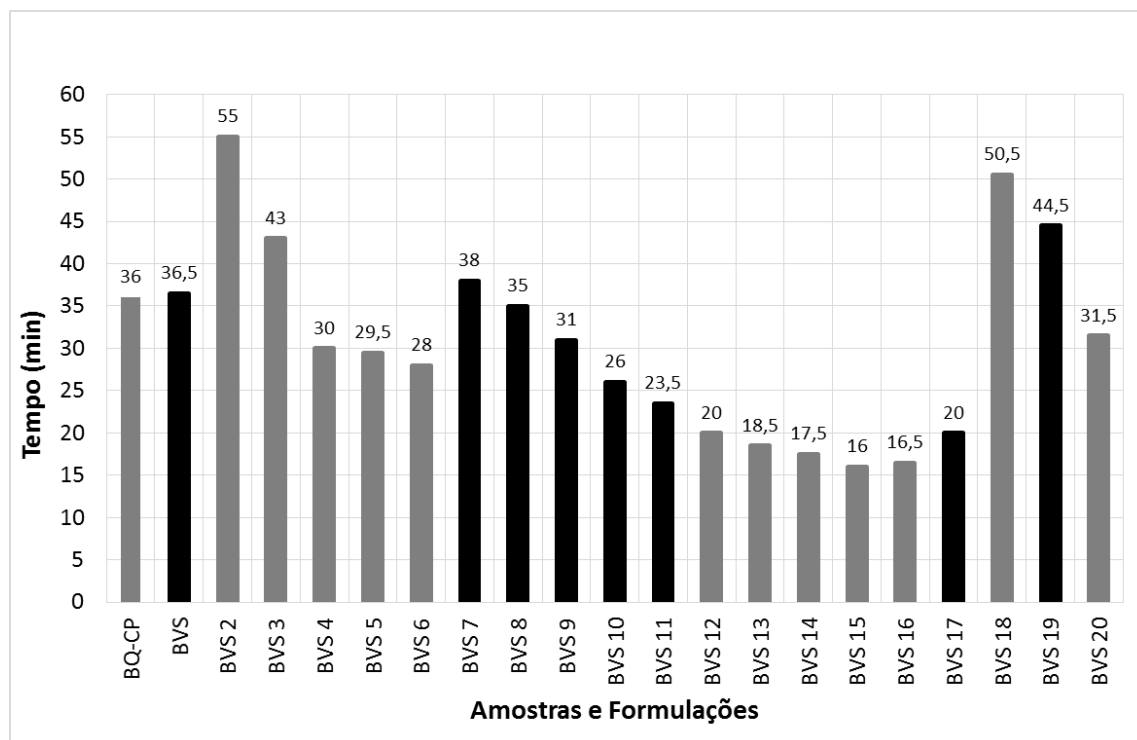


Figura 32 - Valores dos Tempos de Arrefecimento das amostras e formulações em estudo.

Uma vez que, excetuando as formulações BVS 13, 14, 15 e 16, os tempos médios de arrefecimento se apresentaram acima dos 20 minutos, a amostra BVS e formulações analisadas encontram-se adequadas para serem utilizadas em tratamentos terapêuticos em que a temperatura (calor) seja um parâmetro importante para o tratamento. Além da análise destas amostras e formulações também se analisou o tempo de arrefecimento da amostra BVS em água, tendo-se registado um tempo superior a 30 minutos, sendo por isso, adequado para tratamento de aplicação tópica mas inferior aos resultados obtidos para as formulações com glicerina e hidrogel.

### 5.5. Análises Térmicas

#### 5.5.1. Calor Específico (DSC)

Os valores obtidos na análise ao Calor Específico (DSC) às amostras e formulações com fração  $<63 \mu m$  encontram-se presentes no gráfico da figura 33. Os respetivos gráficos podem ser consultados em Anexo II.

Esta propriedade está diretamente relacionada com as características térmicas da amostra e formulações em estudo. A análise DSC exprime a quantidade de calor necessária para que 1 g de amostra aumente a sua temperatura a 1°C, o que leva a que este parâmetro seja importante na avaliação do consumo de energia necessário para o aquecimento das amostras e formulações em estudo.

A partir da análise do gráfico da figura, é possível verificar que a amostra inicial BVS apresenta um valor de 0,04 J/g°C. Quando se adicionam os aditivos, verifica-se que a glicerina e o hidrogel têm tendência a aumentar os valores da amostra BVS. Já com o caulino (BQ-CP) e o cálcio os valores não sofrem grandes alterações.

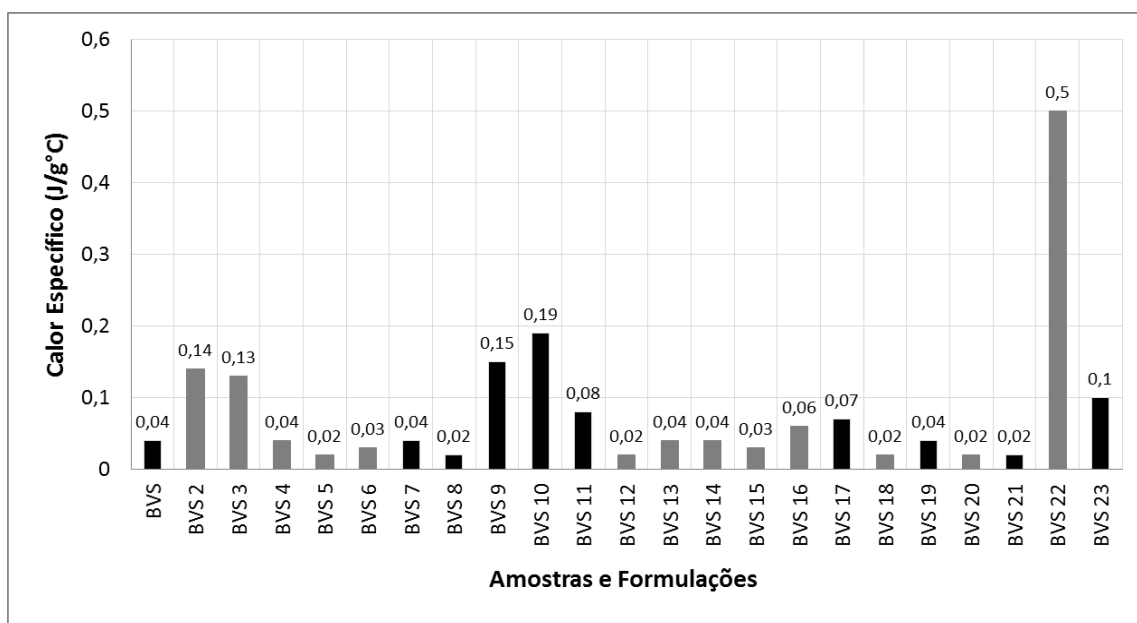


Figura 33 - Valores do Calor Específico das amostras e formulações em estudo.

### 5.5.2. Análise Térmica Gravimétrica e Diferencial (ATD/TG)

Os termogramas obtidos através da ATD/TG e apresentados nas imagens das figuras 34, 35, 36, 37 e 38 permitem entender as alterações (reações físico-químicas) ocorridas nas amostras analisadas durante o aquecimento. Para tal, foram apenas selecionadas as amostras BVS, BQ-CP e as formulações BVS 12, BVS 17 e BVS 20 com proporções 50/50, ou seja, apenas amostras e formulações em pó, uma vez que não foi possível efetuar a análise de amostras em pastas, devido ao risco de contaminação dos cadinhos de alumina e do próprio forno.

A partir da análise dos gráficos, é possível ver, através das curvas TG, uma perda de massa total de cerca de 20 % até cerca de pouco mais de 1000°C, na amostra esmectítica (BVS) e quando é

adicionado cálcio (BVS 17). Já a amostra caulínica (BQ-CP), apresenta uma perda total de massa de cerca de 11 %, ao passo que as formulações BVS 12, 20 e 21 apresentam uma perda total de massa de cerca de 16 %, também até pouco mais de 1000°C. Estes valores indicam que as amostras que contêm caulino sofrem menos perda de massa do que as amostras esmectíticas, relacionado-se, este facto, com a eliminação da água superficial.

Pela análise da curva ATD, na amostra BVS é possível identificar uma pronunciada reacção endotérmica desde os 90°C até os 200°C seguida por outra reacção endotérmica de 200°C a 260°C devidas, provavelmente, à perda de água intercamada e à perda de água associada ao CT  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente (Mielenz *et al.*, 1953). Após os 350°C ocorre inflexão do traçado da curva ATG, sendo mais acentuada após os 450°C marcando a perda de grupos hidroxilo da estrutura. As reacções endotérmicas que ocorrem entre os 740°C e os 920°C representam perdas de hidróxilos (Mielenz *et al.*, 1953). Quando adicionado cálcio (BVS 17), como já referidos anteriormente, apresentam uma perda de massa total e um comportamento térmico semelhantes à amostra BVS, mas, na curva ATD, a principal diferença reside nos 800°C e nos 850°C que, contrariamente à amostra anterior, não apresenta picos duplos, mas apenas um efeito endotérmico a 800°C.

No que diz respeito ao caulino (BQ-CP), este apresenta um pico com efeito endotérmico de grande intensidade a cerca de 550°C (por perda de água). Entre os 840°C e os 920°C verifica-se uma ligeira reacção endotérmica justificada por absorção de energia iniciando a cristalização e a uma evolução da água residual (Mielenz *et al.*, 1953).

Quando adicionamos o caulino à amostra esmectítica (BVS 12) e na formulação de BVS, BQ-CP e cálcio (BVS 20), é visível que as duas curvas se assemelham, verifica-se um ligeiro acentuo do pico endotérmico entre os 220°C e 260°C sugerindo um ligeiro reforço da presença de CT  $\text{Ca}^{2+}$  na estrutura (Mielenz *et al.*, 1953). Os efeitos endotérmicos a 130°C e a 800 °C verificados na curva do BVS permanecem nas curvas das formulações mencionadas, mas com menor intensidade; além disso, encontra-se também presente o pico endotérmico a cerca de 500°C, manifestando a presença do caulino.

As análises ATD+TG fornecem informações relevantes no caso da aplicação tópica das formulações em estudo para fins terapêuticos. No tratamento de peloterapia, por exemplo, os pelóides são aquecidos inicialmente a pelo menos 50°C, temperatura que, no caso das formulações em estudo, não influencia a integridade estrutural dos minerais presentes. No entanto, a necessidade de aquecimento a temperaturas superiores poderá ser necessária, por exemplo em casos de

esterilização do material, e nestes casos poderá conduzir a alterações estruturais que poderão justificar mudança das suas propriedades.

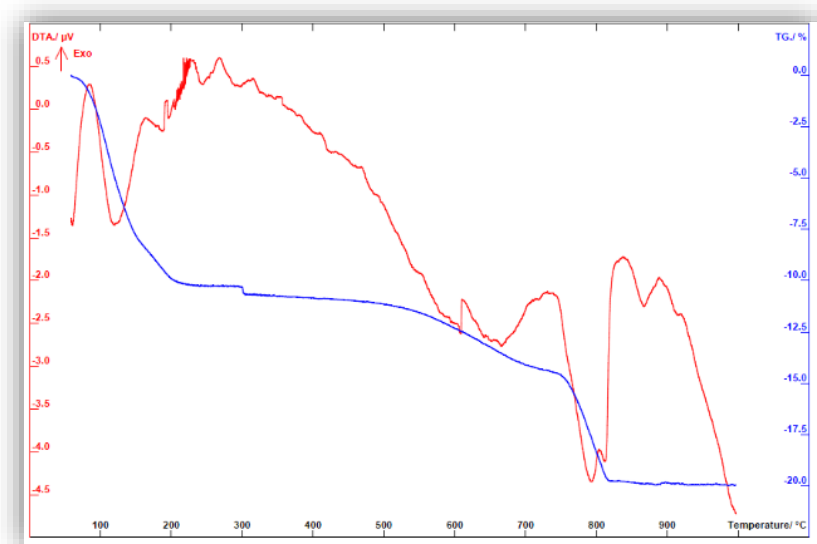


Figura 34 - Termograma das análises ATD (a vermelho) e TG (a azul) da amostra esmectítica, BVS.

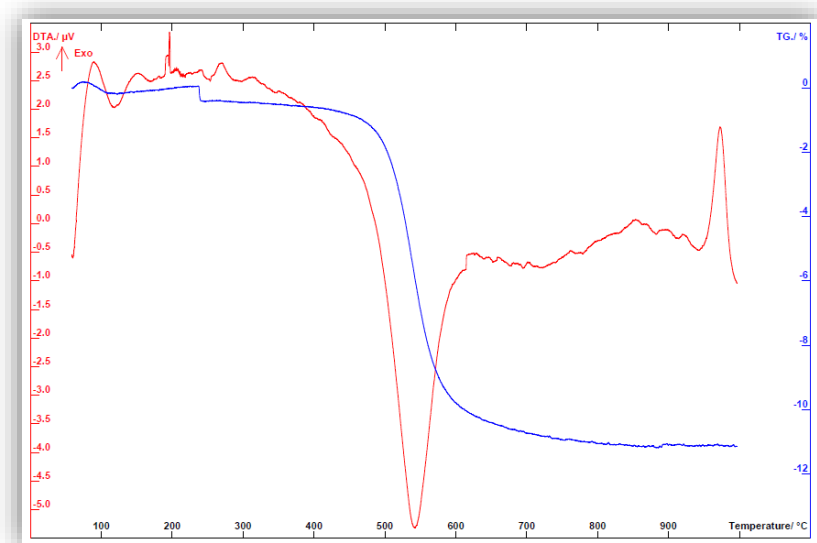


Figura 35 - Termograma das análises ATD (a vermelho) e TG (a azul) da amostra caulinítica, BQ-CP.

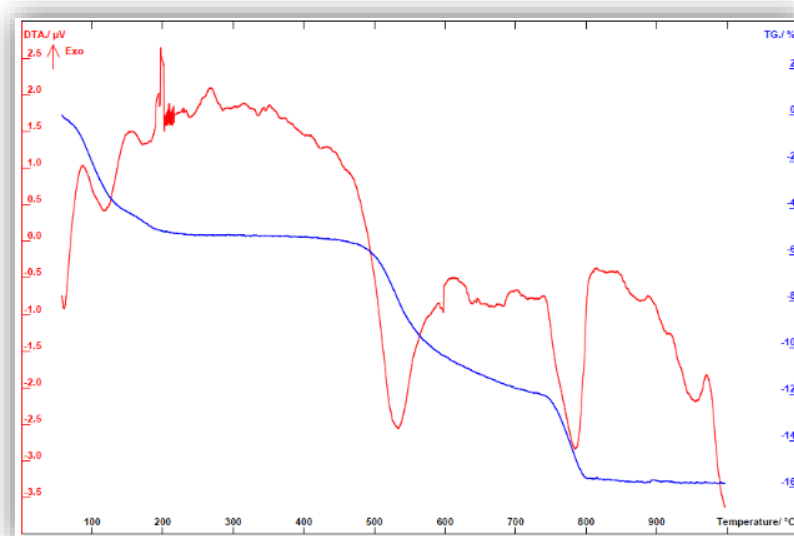


Figura 36 - Termograma das análises ATD (a vermelho) e TG (a azul) da formulação BVS + BQ-CP (50/50) (BVS 12).

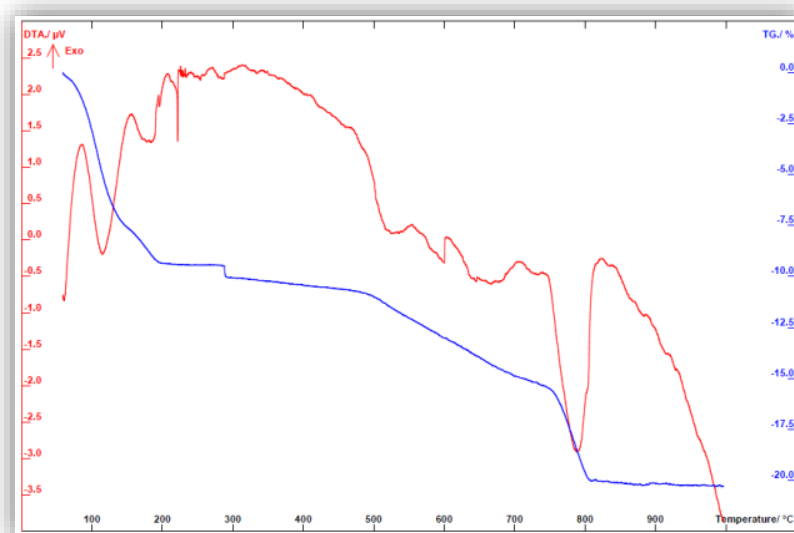


Figura 37 - Termograma das análises ATD (a vermelho) e TG (a azul) da formulação BVS + Cálcio (50/50) (BVS 17).

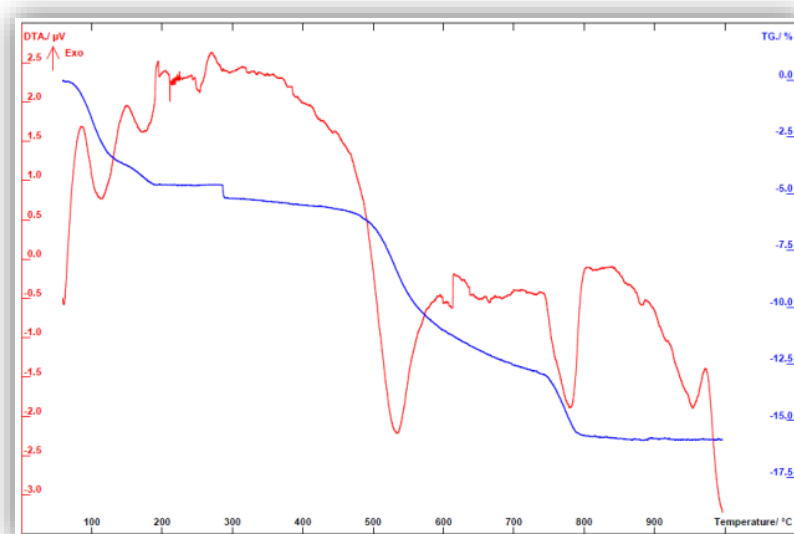


Figura 38 - Termograma das análises ATD (a vermelho) e TG (a azul) da formulação BVS + Cálcio + BQ-CP (50/50) (BVS 20).

### 5.6. Análise dos Componentes Principais

A amostra BVS e as formulações com aditivos nela baseada (BVS 2, 7, 12 – 16 e 17 - 20) assim como as variáveis activas CTC, IA, tempo arrefecimento, LL, caulinite, esmectite, ilite, tectosilicatos detríticos (quartzo + feldspatos + opala - CT), carbonatos (calcite + dolomite + siderite) e óxidos de ferro foram submetidos a uma análise em componentes principais (ACP). Na tabela 13 são reportados os resultados dessa análise com base nos dados standardizados em termos dos scores obtidos para cada uma das variáveis, assim como os valores próprios dos fatores e a variância explicada por cada um destes. A definição do número de fatores atendeu a um critério empírico na base dos valores próprios superiores a 1 (Davis, 1986), levando à detenção de 3 fatores.

O fator 1 explica 45,3 % da variância e coloca em oposição as variáveis (valores superiores a |0,45|) caulinite, ilite e óxidos de ferro às variáveis CTC, TA e esmectite. O fator 2 explica 22,9 % da variância e opõe à variável IA, TA e tetossilicatos detríticos às variáveis LL e esmectite. Relativamente ao factor 3, este explica 12,3 % da variância e relaciona positivamente as variáveis CTC, LL e tetossilicatos (já explicadas nos fatores anteriores). Na figura 35 apresentam-se os resultados da aplicação da ACP efetuada para a amostra BVS e formulações, denotando algumas relações entre os parâmetros estudados.

*Tabela 13 - Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP. Resultados dos valores próprios e percentagem de variância explicada para a amostra BVS e formulações estudadas.*

Variáveis	Factor 1	Factor 2	Factor 3
CTC	<b>-0.752</b>	0.270	<b>0.482</b>
IA	-0.206	<b>0.901</b>	-0.192
Tempo Arrefecimento	<b>-0.724</b>	<b>0.579</b>	-0.116
LL	0.268	<b>-0.678</b>	<b>0.513</b>
Caulinite	<b>0.894</b>	0.371	0.128
Esmectite	<b>-0.811</b>	<b>-0.460</b>	-0.189
Ilite	<b>0.761</b>	-0.005	-0.374
Tetossilicatos det	0.425	<b>0.497</b>	<b>0.682</b>
Carbonatos	-0.423	0.059	0.019
Óxidos de Fe	<b>0.961</b>	0.106	-0.170
Valor Próprio	4.53	2.29	1.23
Variância Explicada (%)	45.3	22.9	12.3

O diagrama de ordenação apresentado permite estabelecer algumas associações entre a amostra BVS e as formulações em estudo e algumas propriedades importantes para aplicações das formulações para fim terapêutico.



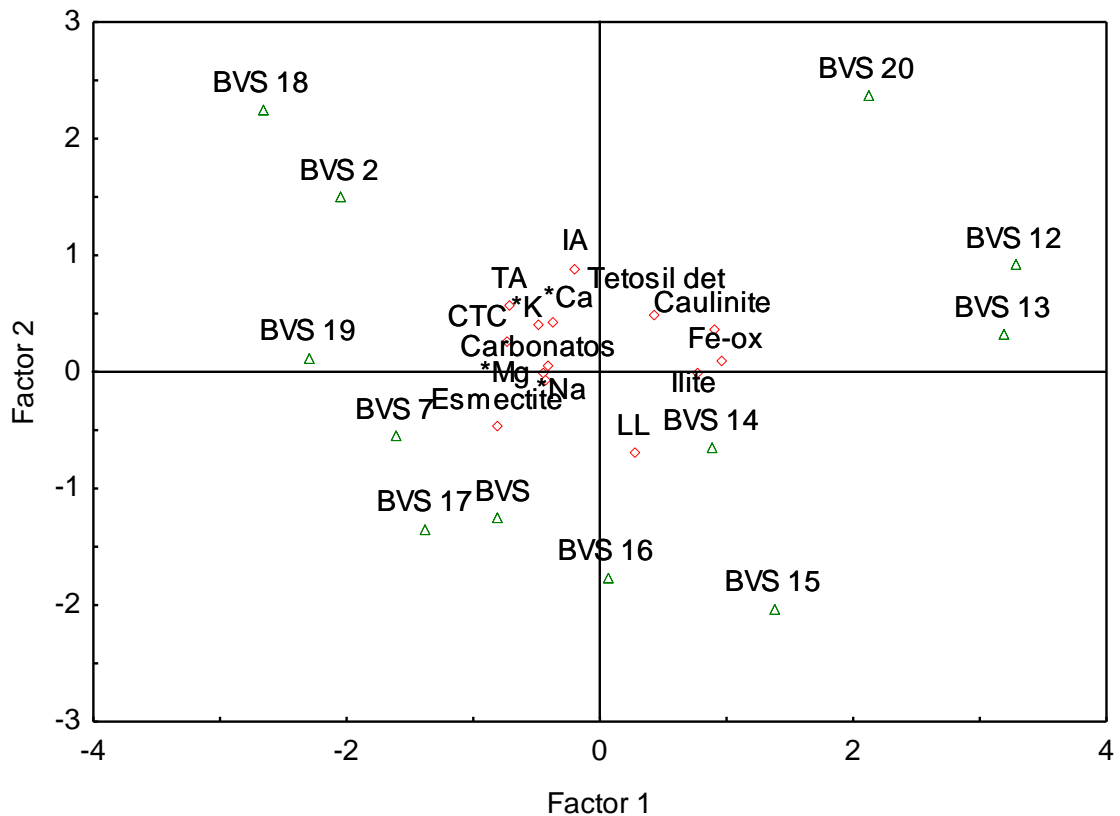


Figura 39 - Projeção da Análise de Componentes Principais da amostra e formulações e dos ensaios realizados (Fator 1 vs Fator 2). TA - Tempo de arrefecimento; IA - Índice de Abrasividade; Fe-Ox - Óxidos de ferro; tetosil det - tetossilicatos detríticos

Assim, verifica-se que as formulações BVS 12, 13 e 20 encontram-se relacionadas positivamente com os minerais argilosos detríticos (caulinite e ilite), óxidos de ferro, IA, TA e tetossilicatos. As formulações BVS 2 e BVS 18 (formulações com glicerina) estão relacionadas positivamente com o CTC, IA, TA, tetossilicatos e esmectite ao passo que a amostra BVS 19 apresenta apenas relação negativa com o Fator 1. As formulações BVS 14 e BVS 15 relacionam-se com LL, esmectite, caulinite, ilite e óxidos de ferro (negativamente com F2 e positivamente com F1) e a amostra BVS 16 relaciona-se com o LL e a esmectite. A amostra BVS e as formulações BVS 7 e BVS 17 são relacionadas às variáveis LL, esmectite, CTC e TA.

A análise estatística evidencia o contributo de cada um dos aditivos para as características do material argiloso final. A adição de caulino (numa proporção 50/50 e 60/40), por exemplo, provocou um aumento de abrasividade que poderá ser interessante se se pretender uma aplicação mais esfoliante mas se for importante a presença de caulinite, por exemplo pelo seu conteúdo alumínico, sem que se aumente o poder abrasivo ou sem se perder a capacidade de plasticidade as proporções BVS/caulino deverão aproximar-se das razões 70/30 e 80/20. A adição de glicerina não parece trazer mais-valias ao material inicial em oposição ao verificado com a adição de hidrogel.

Este último é responsável por um aumento da plasticidade, tempo de arrefecimento e CTC. Estas últimas formulações deverão privilegiar um fim mais ad/absorvente, deverão ser mais agradáveis do ponto de vista sensorial e o aumento do tempo de arrefecimento e CTC podem ser relevantes por potenciar maior poder de troca de elementos com a pele.



## **6. CONSIDERAÇÕES GERAIS E PERSPETIVAS FUTURAS**

Este trabalho tem como objetivo principal, caracterizar a argila esmectítica (BVS) recolhida na região de Avis, através da avaliação das suas propriedades mineralógicas, químicas, físicas e térmicas importantes para a sua utilização na área da geologia médica. Além da caracterização da amostra, também se procedeu à sua análise juntamente com alguns aditivos, sendo eles a glicerina, o hidrogel, uma amostra caulínica (BQ-CP) e o cálcio usados como excipientes em formulações com razões de 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10, para saber de que forma estes excipientes poderiam beneficiar as propriedades da amostra BVS para fins geomédicinas.

É importante lembrar que, para o uso de argilas e minerais argilosos na área da geologia médica, sobretudo para os fins farmacêuticos, terapêuticos e/ou cosméticos, são recomendados vários testes, nomeadamente os que foram realizados neste presente trabalho, para que estes materiais geológicos possam ser devidamente analisados e tratados, de modo a serem usados para o fim a que se destinam.

De acordo com os resultados obtidos no capítulo 5, e após a sua análise, verificou-se que relativamente à análise granulométrica, a amostra BVS é granulometricamente muito fina tendo elevadas percentagens de fração  $<63\ \mu\text{m}$  e  $<2\ \mu\text{m}$ , assim como a amostra BQ-CP usada como aditivo.

No que concerne à composição mineralógica, verificou-se que a amostra BVS e suas formulações apresentam mais de 60 % de fração fina. Para serem adequadas em termos de composição e textura para fins farmacêuticos e cosméticos devem apresentar mais de 50 % de fração  $<63\ \mu\text{m}$ , preferencialmente quando a esmectite é dominante. No que diz respeito aos aditivos, foi possível verificar que a glicerina e o hidrogel serviram seguramente como aditivos e não como acessórios, porque segundo o registo da DRX, consta-se que houve um aumento do espaçamento basal do mineral esmectite. Já a amostra BQ-CP destacou-se pelo seu contributo em quartzo e em caulinite, enquanto que com a saturação em cálcio da amostra BVS pouca ou nenhuma alteração foi verificada. Apesar das limitações em termos de conteúdo de quartzo, no geral a amostra BVS e as formulações apresentam elevado teor em minerais argilosos sendo, desta forma, considerados seguros, em particular, as formulações que exibem altas proporções de esmectite na fração argilosa.

Atendendo aos objetivos propostos, o hidrogel parece ter resultados promissores. Porque o aditivo a nível de cristalinidade parece não influenciar a estabilidade da esmectite, contrariamente ao verificado com a adição de glicerina. No que concerne à análise FTIR, os espetros na região do infravermelho vieram complementar a análise DRX, nomeadamente no que diz respeito à sua composição.

A análise química revelou que, apesar da amostra BVS e da amostra BQ-CP conterem cada uma, elementos com valores acima dos recomendáveis pela Health, Canada (2009) e European Medicines Agency – EMEA (2008), com a formulação destas duas amostras em razões: 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 e 90/10, verificou-se que a composição química é favorecida, pois tanto a amostra BVS como a amostra BQ-CP contribuíram para atenuar ou mesmo eliminar alguns dos elementos prejudiciais que se encontravam em ambas as amostras. O mesmo acontece quando saturamos a amostra BVS em cálcio (BVS 17), onde também foi visível a diminuição de alguns elementos que se encontravam com valores acima dos recomendáveis na amostra esmectítica.

Para os restantes ensaios químicos, a análise da CTC revelou que a amostra BVS apresentava um valor elevado de CTC, assim como as formulações com o contributo da glicerina, do hidrogel e do cálcio. No entanto, foi nas formulações com hidrogel que se verificou maior CTC. Em contrapartida, a amostra BQ-CP usada como aditivo, como apresenta uma baixa CTC, teve tendência a baixar significativamente esta propriedade nas suas formulações. Assim sendo, dos quatros aditivos, o hidrogel será certamente o mais adequado para o contributo desta propriedade na amostra BVS. Da mesma forma, os dados dos CT parecem sustentar a hipótese da ocorrência de um desarranjo estrutural da esmectite que terá deixado libertar os catiões de troca que aí se encontravam, sendo posteriormente ocupados pelo hidrogel. Relativamente ao pH, é conhecido que o pH natural da pele é aproximadamente 5 (Klee *et al.*, 2009). Portanto, de forma a evitar a sua irritação, as especificações farmacopeicas (EP 4th e USP 29) indicam um pH a variar entre os 9 e os 10,5 para amostras esmectíticas incluídas em produtos farmacêuticos. Querendo estes dados dizer que, de acordo com os resultados obtidos, a amostra BVS e suas respetivas formulações, como apresentam pH básico, maioritariamente acima dos 9, encontram-se adequadas para uso de tratamentos terapêuticos. No entanto, dos quatro aditivos, as formulações com glicerina são as que se apresentam com pH mais elevado.

Do ponto de vista físico, no que respeita à plasticidade, segundo a classificação de Atterberg, a amostra BVS e suas formulações são consideradas muito plásticas, à exceção das formulações com

glicerina que não apresentam plasticidade. Já o hidrogel é o aditivo que melhor contribui para esta propriedade, favorecendo o manuseamento e aplicação da amostra BVS. Relativamente à abrasividade, os aditivos que provocam maior IA são a glicerina como também a amostra BQ-CP, devido ao seu conteúdo em materiais detríticos, com valores próximos a 200 g/m<sup>2</sup>. Desta forma, parece plausível assumir a necessidade da utilização de uma elevada fração de partículas argilosas com fração <2 µm e controlar a presença de minerais abrasivos, de forma a evitar algum tipo de desconforto quando usado em aplicações tópicas. Nos tempos de arrefecimento, no geral, é notório que a amostra BVS e formulações apresentaram propriedades adequadas porque a duração de um tratamento por aplicação de argila varia entre 15 e 30 min; No entanto, dos aditivos usados, a glicerina é a que se encontra mais adequada para manter a temperatura elevada durante mais tempo. No que concerne às análises térmicas, os valores de calor específicos estão em conformidade com as argilas terapêuticas de acordo com Carretero & Pozo (2007).

O trabalho apresentado possibilitou avaliar as características mineralógicas, texturais, físico-químicas e térmicas, a fim de determinar a aptidão da amostra esmectítica da zona de Avis, assim como, dos aditivos usados nas formulações com essa mesma amostra, para efeitos na saúde humana. Assim sendo, a tabela 14 apresenta os valores obtidos na análise da amostra BVS, bem como os valores mínimos e máximos obtidos no conjunto de formulações com cada aditivo no que concerne algumas propriedades físicas, químicas e térmicas.

*Tabela 14 - Resumo dos valores da amostra BVS e dos valores mínimo e máximo das formulações obtidos em alguns ensaios físicos, químicos e térmicos.*

Amostra/Formulações		Ensaio									
		CTC (meq/100g)	CT (mg.l <sup>-1</sup> )				pH	IP (%)	IA (g/m <sup>2</sup> )	TA (min)	DSC (J/g°C)
			Na	K	Ca	Mg					
BVS		35,6	153	147	300	2466	9,5	33	98	37	0,04
BVS+Glicerina	Valor Min.	23,4	47	122	1674	2070	9,5	NP	98	28	0,02
	Valor Máx.	39,4	60	137	1977	2163	9,7		200	55	0,14
BVS+Hidrogel	Valor Min.	40,0	138	139	1774	1903	8,8	44	134	24	0,02
	Valor Máx.	57,4	743	168	3224	2084	9,0		167	38	0,19
BVS+BQ-CP	Valor Min.	0,4	50	19	19	60	9,3	19	105	16	0,02
	Valor Máx.	1,6	56	28	29	71	9,5	33	174	20	0,06
BVS + Cálcio		40,0	24	38	51	0	9,4	39	115	20	0,07
BVS + Cálcio + Glicerina		39,0	9	27	64	3	9,2	NP	236	51	0,02
BVS + Cálcio + Hidrogel		54,6	1112	45	136	2	9,0	54	177	45	0,04
BVS + Cálcio + BQ-CP		33,0	19	27	54	2	9,1	16	180	32	0,02

De acordo com os resultados da tabela anterior, é possível constatar que a amostra BVS em estudo apresenta elevada capacidade de troca catiónica, um pH neutro, um baixo índice de abrasividade,

tempo de arrefecimento superior e 30 minutos e baixo calor específico. Quanto aos aditivos, o hidrogel foi o que mais se manifestou, positivamente, beneficiando a amostra esmectítica na maioria dos ensaios realizados.

Na continuidade dos ensaios realizados no âmbito da presente dissertação, e tendo em vista a efetividade da aplicação prática das formulações mais interessantes, considera-se conveniente o desenvolvimento futuro dos seguintes estudos:

- Para os elementos cuja presença não se encontra de acordo com os dados de referência, seria conveniente, a avaliação da sua biodisponibilidade para que seja possível utilizar na prática este ou estes materiais. Isto porque se os elementos estiverem incluídos na estrutura cristalina dos minerais, causarão menor risco para a saúde humana. Além disso, há elementos para os quais seria também conveniente um estudo mais aprofundado uma vez que poderão ser interessantes, por razões terapêuticas. Nesses casos, o efeito da sua concentração deve ser avaliada por especialistas da área.
- Analisar a constância do produto que será usado nos tratamentos. Isto porque, caso haja alguma formulação que não tenha grande capacidade de constância, a melhor solução será certamente obter a formulação da amostra com o aditivo apenas na altura do tratamento.
- Investigar mais aprofundadamente propriedades da amostra esmectítica de Avis e das formulações desenvolvidas não estudadas na presente dissertação, tais como a expansibilidade, a viscosidade e a superfície específica.
- Investigar de que forma as amostras com fração superior a 63  $\mu\text{m}$  podem ser aproveitadas.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**ABREU, F. O. M. S.** (2008). Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis à base de quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos. 161f. Tese de Doutorado. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

**ANDERSON, J. M. & LANGONE, J. J.** (1999). Issues and perspectives on the biocompatibility and immunotoxicity evaluation of implanted controlled release systems. *Journal of Controlled Release*, 57: 107 - 113.

**ANDRADE, A.I.A.** (1990). Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências. Revista da Universidade de Aveiro*, 5 (2): 91 - 118.

**BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K. & LIMA, D. P.** (2011). Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. Departamento de Química. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 34 (2): 306 - 319.

**BECH, J.** (1996). Aspectos históricos y técnicos de las arcillas de uso medicinal. In: IX Simp. Grupo Especializado de Cristalografía. *La Cristalografía y la Industria Farmacéutica*. Ed. Reales Soc. Esp. Física y Química. Universidade de Granada, 15 - 17.

**BRINDLEY, G. M. & BROWN, G.** (1980). *Criystal Strutctures of Clay Minerals and their X – Ray Identification*. Mineralogical Society, Monograph, Nº5, London, 485 pp.

**CANILHO, M. H.** (1992). Contribuição para o conhecimento petrográfico e geoquímico do maciço ígneo de Benavila (Avis). Faculdade de Ciências de Lisboa. 225 - 273.

**CARA, S., CARCANGIU, G., PADALINO, G., PALOMBA, M. & TAMANINI, M.** (2000). The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Applied Clay Science* 16: 125 - 132.

**CARVALHO, A. M. G., ALEGRIA, M. F. & AZEVEDO, T. M.** (1980). Aspectos de alteração em rochas dioríticas de Benavila (Avis). *Comun.dos Serv.Geol.Portugal*, 66: 67 - 70.

**CARRETERO, M.I., GOMES, C. & TATEO, F.** (2006). Clays and human health. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. 717 - 741.



- CARRETERO, M.I. & POZO, M.** (2007). Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente. Madrid, Thompson. 406 pp.
- CARRETERO, M. L & POZO, M.** (2010). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. Applied Clay Science, 47: 171 - 181.
- CRUZ, J. & FRANÇA, Z.** (2006). Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 151: 382 - 398.
- DAVIS, J.C.** (1986). Statistics and Data Analysis in Geology. Wiley, New York. 647 pp.
- DI MATTEO, L.** (2012). Liquid limit of low – to medium – plasticity soils: comparison between Casagrande cup and cone penetrometer test. Bull. Eng. Gel. Environ., 71: 79 - 85.
- EDUARDO, A. F. B.** (2002). Cosméticos - Arte e Ciência. Ed Lidel.
- EUROPEAN MEDICINES AGENCY**, 2008. Guideline on the Specification Limits for Residual Metal Catalysts for Metal Reagents. Disponível em:  
[http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Scientific\\_guideline/2009/09/WC500003586.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500003586.pdf) (Consultado em Julho de 2014).
- FARMER, V.C.** (1979). Infrared spectroscopy. Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals (H. van Olphen and J.J. Fripiat, editors). Pergamon Press, Oxford, UK. 285 - 337.
- FERNÁNDEZ-CARRASCO, L., TORRENS-MARTÍN, D., MORALES, L. M. & MARTÍN-RAMÍREZ, S.** (2012). Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, Infrared Spectroscopy – Materials. Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4, InTech. Disponível em:  
<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-scienceengineering-and-technology/infrared-spectroscopy-of-cementitious-materials> (Consultado em Novembro de 2014).
- FERREIRA, M. R. P., SANTOS, D., SILVA, J. B. P., AMARAL, M. H., LOBO, J. M. S., GOMES, J. H. C. A. & GOMES, C. S. F.** (2009). Aplicação de argilas esmectíticas da Ilha de Porto Santo em máscaras faciais. In: EYZAGUIRRE, F. M. & LEÓN, M. I. C. (eds.) libro de Resúmenes del II Congreso Ibero-americano de Pelóides.
- GALÁN, E.** (2003). Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: Emilio Galán Huertos (editor). Mineralogía Aplicada. Síntesis, 267 - 286.

- GALINDO, A. L., IBORRA, C. V. & GONZÁLEZ, P. C. (2006).** Las arcillas en Farmacia, Cosmética y Balnearios. *In*: SUÁREZ, M., VICENTE, M. A., RIVES, V. & SÁNCHEZ, M. J. (eds.) *Materialles acillosos: de la geologia a las nuevas aplicaciones*. Salamanca.
- GARCÍA-GARCÍA, S., WOLD, S., & JONSSON, M. (2007).** Kinetic determination of critical coagulation concentrations for sodium- and calcium-montmorillonite colloids in NaCl and CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315: 512 - 519.
- GHOSH, S.N. (2000).** "IR Spectroscopy", *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*. William Andrew Publishing, LLC. 174 - 204.
- GIAMMATTEO, M., CIPRIANI, N., CORONA, L., MAGALDI, D. & PANTALEONI, G. (1997).** Osservazioni sull'origine e la composizione chimicomineralogica delle "terre sigillate" dell'Isola di Samo. *Miner. Petrogr. Acta*, 327 - 337.
- GONÇALVES, F. (1978).** Estado atual do conhecimento geológico do Nordeste Alentejano. IV Curso de Extensão Universitária de Ciências Geológicas. Faculdade de Ciências de Lisboa. 193 - 213.
- GOMES, C.S.F. (1979).** Raios X no estudo de minerais. Universidade de Aveiro. 216 pp.
- GOMES, C. S. F. (2002).** Argilas, Aplicações na Indústria. O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda. Aveiro. 337 pp.
- GOMES, C. S. F. (1988).** Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, 457 pp.
- GOMES, C. S. F. & SILVA, J. B. P. (2007).** Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, 36: 4 - 21.
- GOMES, C. S. F., SILVA, J. B. P. & SILVA, E. F. (2009).** Alvorada e desenvolvimento da geologia médica em Portugal. *In*: III Fórum Ibérico da Águas engarrafadas e Termalismo. Furnas, Açores.
- GOVERNA, M., VALENTINO, M., VISONA, I., MONACO, F., AMATI, M., SCANCARELLO, G. & SCANSETTI, G. (1995).** In vitro biological effects of clay minerals advised as substitutes for asbestos. *Cell. Biol. Toxic*, 11: 237 - 249.
- GRIM, R. E. (1968).** *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, 569 pp.
- HEALTH, Canada, 2009.** Draft Guidance on Heavy Metal Impurities and Cosmetics. Disponível em:

[http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy\\_metals-metaux\\_lourds/index-eng.php](http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metaux_lourds/index-eng.php)

(Consultado em Julho de 2014).

**HENNINK, W. E. & VAN NOSTRUM, C. F.** (2002). Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Adv. Drug Delivery, Rev.* 13 - 36.

**KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H.** (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton. 365 pp.

**LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C. & CEREZO, P.** (2007). Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36: 51 - 63.

**MADEJOVÁ, J. & KOMADEL, P.** (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49 (5): 410 - 432.

**MAESEN, T., KUPERMAN, A. E. & UCKUNG, I.** (2010). Cosmetic and personal care products containing synthetic magnesium alumino-silicate clays. 12: 337 - 892.

**MCCONNOCHIE, K., BEVAN, C., NEWCOMBE, R.G., LYONS, J.P., SKIDMORE, W.J. & WAGNER, J.C.** (1993). A study of Spanish sepiolite workers. *Thorax*, 48: 370 - 374.

**MCKELVY, M.L., BRITT, T.R., DAVIS, B.L., GILLIE, J.K., LENTZ, L.A., LEUGERS, A., NYQUIST, R. A. & PUTZIG, C.L.** (1996). Infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 68: 93 - 160.

**METALS HANDBOOK** (1986). *Materials Characterization*, America Society For Metals. Volume 10, 9th Edition.

**MIELENZ R.C., SCHIELTZ, N.C., KING, M.E.** (1953). Thermogravimetric Analysis of Clay and Clay-Like Minerals; *Clays and Clay Minerals* 2 (1): 285-314

**OLIVEIRA, A. Z. M.** (2009). *Desenvolvimento de formulações cosméticas com ácido hialurónico*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Farmacêutica. Faculdade de Farmácia, Porto.

**PAGLIARO, M.** (2007). Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Pina, C. D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* 46, 4434.

**PAGLIARO, M. & ROSSI, M.** (2008). *The Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material*, RSC Publishing: Cambridge.

- PATINHA, C.** (1996). Distribuição dos elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados. Contribuição para o conhecimento da influência da atividade antrópica na qualidade da água em fontanários do Concelho de Águeda – Aveiro. Tese de Doutoramento (Geociências), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- PEPPAS, N.A.** (1993). Khare, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 11: 1 - 35.
- PEPPASA, N. A., BURESA, P., LEOBANDUNGA, W., & ICHIKAWAB, H.** (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50: 27 - 46.
- PEREIRA, V. B.** (1993). Estudos, Notas e Trabalhos., L.G.M., t, 35: 35 - 54.
- QUINTELA, A., COSTA, C., TERROSO, D. & ROCHA, F.** (2014). Quintela A., Costa C., Terroso D. and Rocha F. Liquid limit determination of clayey material by Casagrande methods, fall cone test and EBS parameter. *Materials Technology* 29: B82 - B87.
- QUINTELA, A., TERROSO, D., FERREIRA DA SILVA, E. & ROCHA, F.** (2012). Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Minerals*, 47: 441 - 451.
- RASPA, G., MOSCATELLI, M., STIGLIANO, F., PATERA, A., MARCONI, F., FOLLE, D., VALLONE, R., MANCINI, M., CAVINATO, G.P., MILLI, S. & COSTA, J.F.C.L.** (2008). Geotechnical characterization of the upper Pleistocene–Holocene alluvial deposits of Roma (Italy) by means of multivariate geostatistics: Cross-validation results. *Engineering Geology*, 101 (3-4): 251 - 268.
- REIS, M. T. M. C. A.** (2005). Argilas/lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes. Tese de Mestrado (Geociências), Universidade de Aveiro, Aveiro.
- REYNOLDS, D.** (2012). Calcium a necessary nutrient for healthy skin. Disponível em: <http://www.examiner.com/article/calcium-a-necessary-nutrient-for-healthy-skin> (Consultado em Setembro de 2014).
- ROY, M.N.** (2003). Gupta, Smart polymeric materials: emerging biochemical applications, *Chem. Biol*, 10: 1161 - 1171.
- SANTAREN, J. & ALVAREZ, A.** (1994). Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. *Ind. Min.*, April, 101 - 117.

- SANTOS, A. C. T. Q.** (2011). Maturação de lamas vulcânicas açorianas e sua aplicação em peloterapia. Aveiro. Tese de Doutoramento (Geociências), Universidade de Aveiro. Aveiro.
- SANTOS, P. S.** (1989). Ciência e Tecnologia das Argilas. Vol1, 2ed. São Paulo: Editora Edgard Bücher Ltda., 408 pp.
- SCHWARTZ, N.** (2010). Compound for exfoliating skin, 12: 212 - 538.
- SHAH, L. A., KHATTAK, N. S., VALENZUELA, M. G. S., MANAN, A. & VALENZUELA DÍAZ, F. R.** (2013). Preparation and characterization, of purified Na-activated bentonite from Karak (Pakistan) for pharmaceutical use. Clay minerals, 48: 595 - 603.
- SMETANA, K.** (1993). Cell biology of hydrogels. Biomaterials. 14: 1046 - 1050.
- STUART, B.** (1996). Modern Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York and Chichester.UK, 180 pp.
- TER BRAAK, C.J.F. & PRENTICE, C.** (1988). A Theory of Gradient Analysis. Advances in Ecological Research, 18: 272 - 317.
- TERROSO, D.** (2005). Argilas/Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia. Universidade de Aveiro. (Tese de Mestrado).
- VELHO, J. L.** (2005). Mineralogia industrial: princípios e aplicações. Lisboa: Lidel, cop. 2005. IX, 606 pp.
- VENIALE, F.** (1996). Argille curative. Antefatti, fatti e misfatti. In:Veniale, F. (Ed.), Atti Convegno "Argille Curative", Salice Terme/PV. Gruppo Ital. AIPEA. 1 - 11.
- VENIALE, F., BARBERIS, E., CARCAGIU, G., MORANDI, N., SETTI, M., TAMANINI, M. & TESSIER, D.** (2004). Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maduration" by different mineral waters. Applied Clay Science. 25: 135 - 148.
- VENIALE, F., BETTERO, JOBSTRAIBIZER, A. & SETTI, M.** (2007). Thermal muds: perspectives of innovations. Applied Clay Science, 36: 141 - 147.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

**VISCONTI, F., PAZ, J.M. & RUBIO, J.L.** (2009). Principal component analysis of chemical properties of soil saturation extracts from an irrigated Mediterranean area: Implications for calcite equilibrium in soil solutions. *Geoderma*, 151: 407 - 416.

**VISERAS, C., AGUZZI, C., CEREZO, P. & LÓPEZ-GALINDO, A.** (2007). Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science*, 36: 37 - 50.

**WILSON, M. J.** (1994). *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*. London, England: Chapman & Hall.

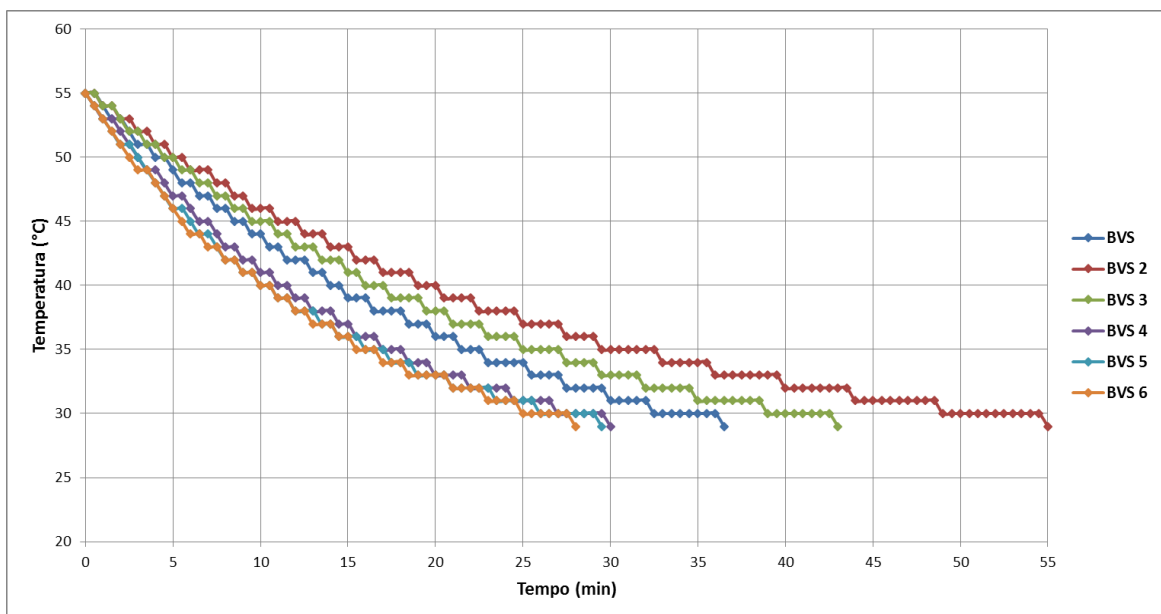
## ANEXO I

Desenho experimental das formulações que foram analisadas em cada um dos ensaios determinados assim como a análise individual da amostra esmectítica de Avis (BVS) em estudo

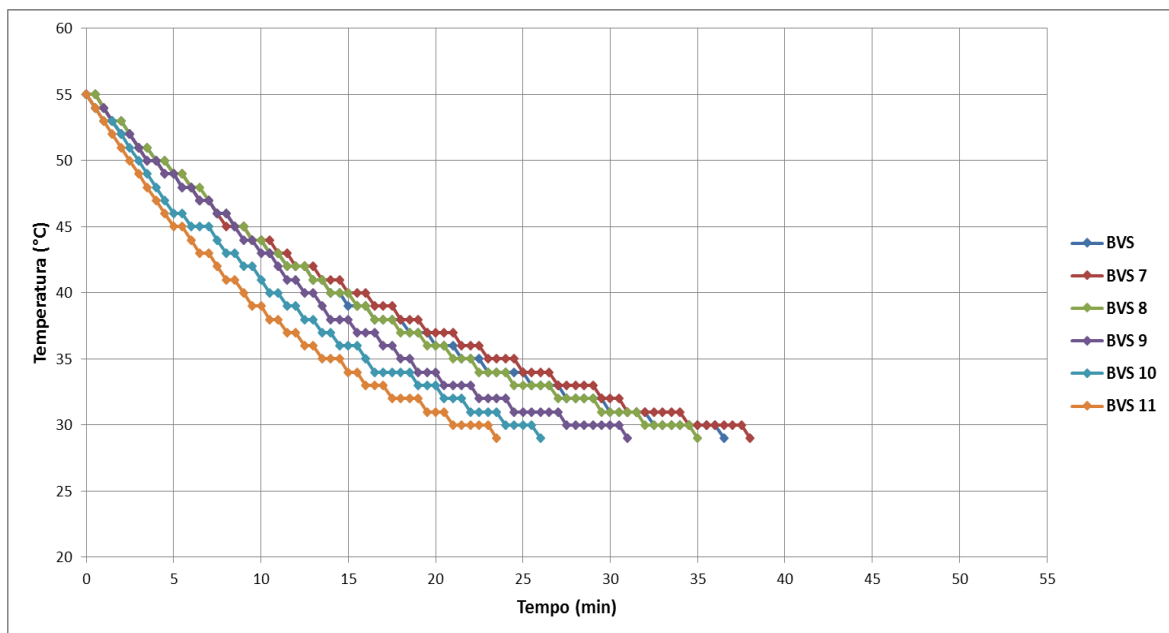
Amostras	Material	Aditivo				Razão	Ensaio/análises										
		Glicerina	Hydrogel	Caulino <sup>2)</sup>	CaCl <sub>2</sub>		pH	CTC + CT	Abrasividade		Plasticidade	Viscos. aparente + efetiva		TG+ATD	Calor espec.	FTIR	SEM
									qtd Bent	qtd Aditivo		qtd Bent	qtd Aditivo				
BVS	Bentonite	-	-	-	-	-	✓	✓	50g	-	✓	60g	-	✓	✓		
BVS 2	Bentonite	✓	-	-	-	50/50	✓	✓	50g	50g	*	60g	60g	✓	✓	✓	✓
BVS 3	Bentonite	✓	-	-	-	60/40	✓	✓	50g	33.3g		60g	40g		✓		
BVS 4	Bentonite	✓	-	-	-	70/30	✓	✓	50g	21.4g		60g	25.7g		✓		
BVS 5	Bentonite	✓	-	-	-	80/20	✓	✓	50g	12.5g		60g	15g		✓		
BVS 6	Bentonite	✓	-	-	-	90/10	✓	✓	50g	5.6g		60g	6.7g		✓		
BVS 7	Bentonite	-	✓	-	-	50/50	✓	✓	50g	50g	*	60g	60g	✓	✓	✓	✓
BVS 8	Bentonite	-	✓	-	-	60/40	✓	✓	50g	33.3g		60g	40g		✓		
BVS 9	Bentonite	-	✓	-	-	70/30	✓	✓	50g	21.4g		60g	25.7g		✓		
BVS 10	Bentonite	-	✓	-	-	80/20	✓	✓	50g	12.5g		60g	15g		✓		
BVS 11	Bentonite	-	✓	-	-	90/10	✓	✓	50g	5.6g		60g	6.7g		✓		
BVS 12	Bentonite	-	-	✓	-	50/50 <sup>2)</sup>	✓	✓	25g	25g	*	30g	30g	✓	✓	✓	✓
BVS 13	Bentonite	-	-	✓	-	60/40 <sup>2)</sup>	✓	✓	30g	20g		36g	24g		✓		
BVS 14	Bentonite	-	-	✓	-	70/30 <sup>2)</sup>	✓	✓	35g	15g		42g	18g		✓		
BVS 15	Bentonite	-	-	✓	-	80/20 <sup>2)</sup>	✓	✓	40g	10g		48g	12g		✓		
BVS 16	Bentonite	-	-	✓	-	90/10 <sup>2)</sup>	✓	✓	45g	5g		54g	6g		✓		
BVS 17	Bentonite	-	-	-	✓	saturação <sup>1)</sup>	✓	✓	50g		✓	60g	-	✓	✓	✓	✓
BVS 18	Bentonite	✓	-	-	✓	saturação <sup>1)</sup>	✓	✓	50g	✓	✓	60g	-	✓	✓	✓	✓
BVS 19	Bentonite	-	✓	-	✓	saturação <sup>1)</sup>	✓	✓	50g	✓	✓	60g	-	✓	✓	✓	✓
BVS 20	Bentonite	-	-	✓	✓	saturação <sup>1)</sup>	✓	✓	25g	25g	✓	30g	30g	✓	✓	✓	✓
21 (réplica)	Bentonite						✓	✓						✓	✓	✓	✓



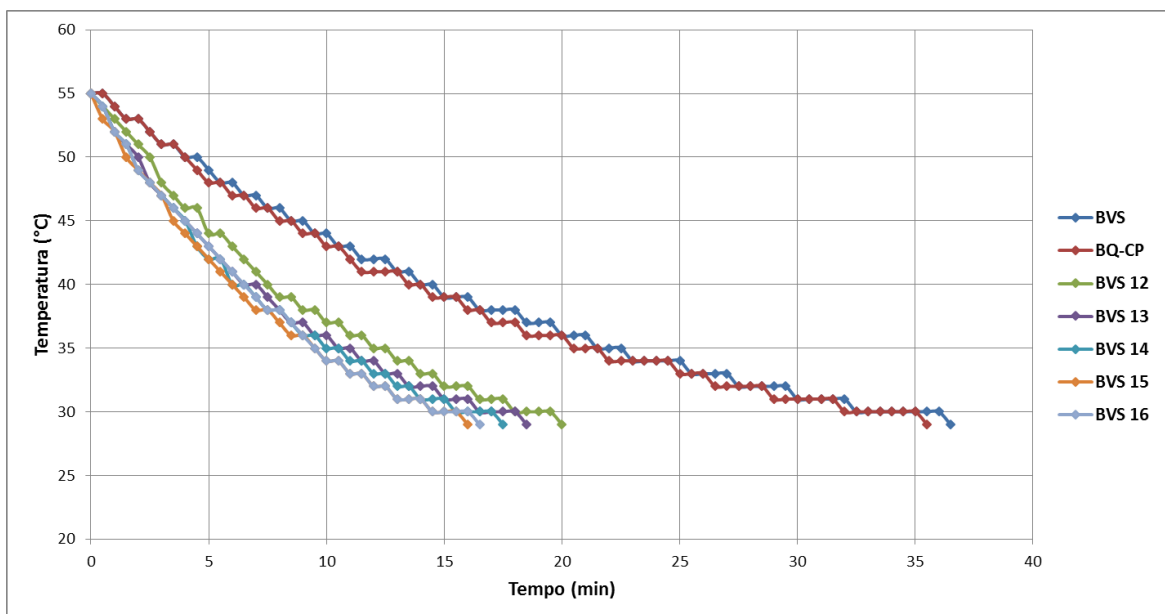
## ANEXO II



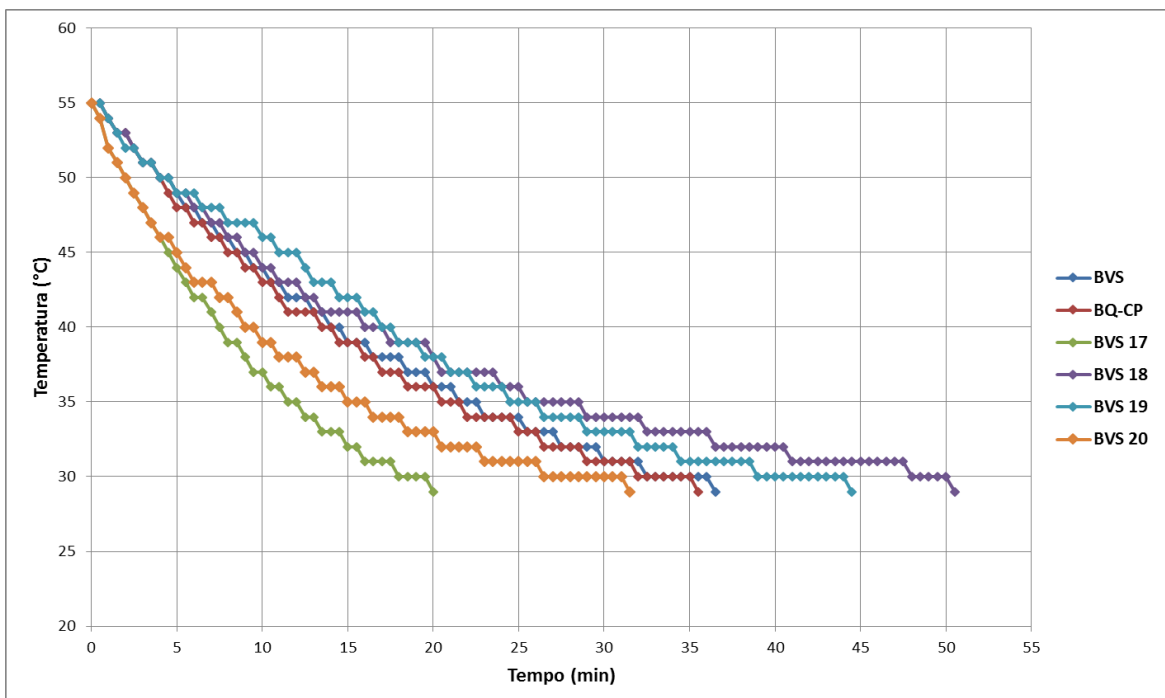
Tempos de Arrefecimentos da amostra BVS e das formulações BVS 2, 3, 4, 5 e 6.



Tempos de Arrefecimentos da amostra BVS e das formulações BVS 7, 8, 9, 10 e 11.

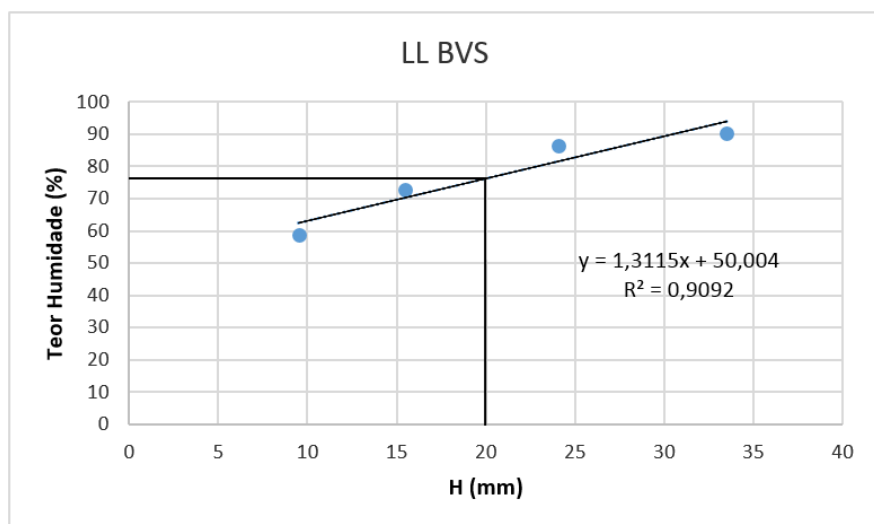


Tempos de Arrefecimentos da amostra BVS e BQ-CP e das formulações BVS 12, 13, 14, 15 e 16.

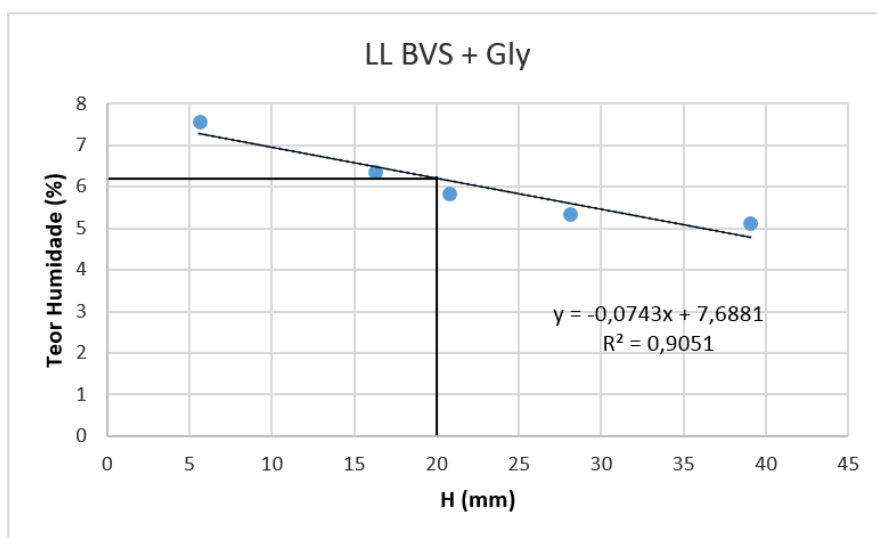


Tempos de Arrefecimentos da amostra BVS e BQ-CP e das formulações BVS 17, 18, 19 e 20.

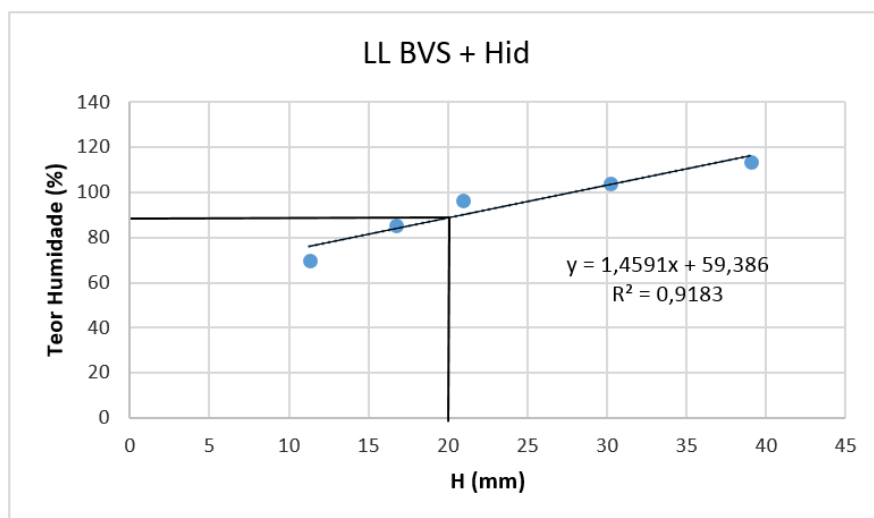
## ANEXO III



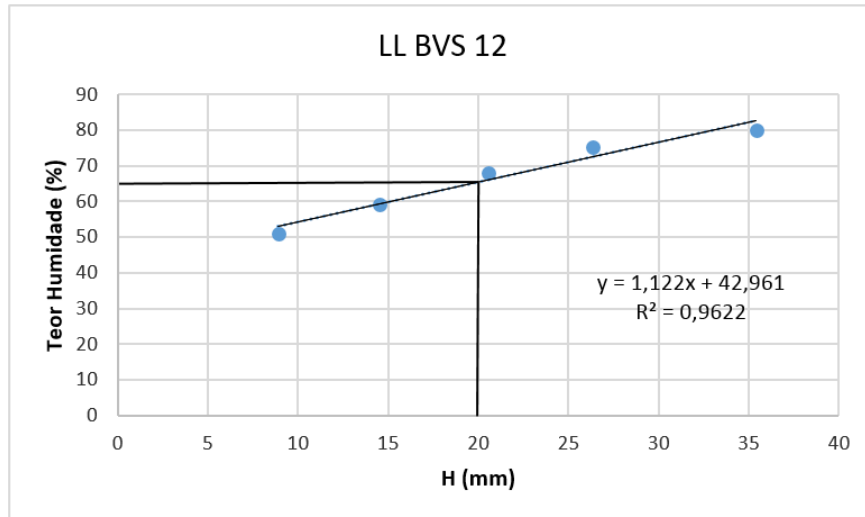
Análise do Limite de Liquidez da amostra BVS.



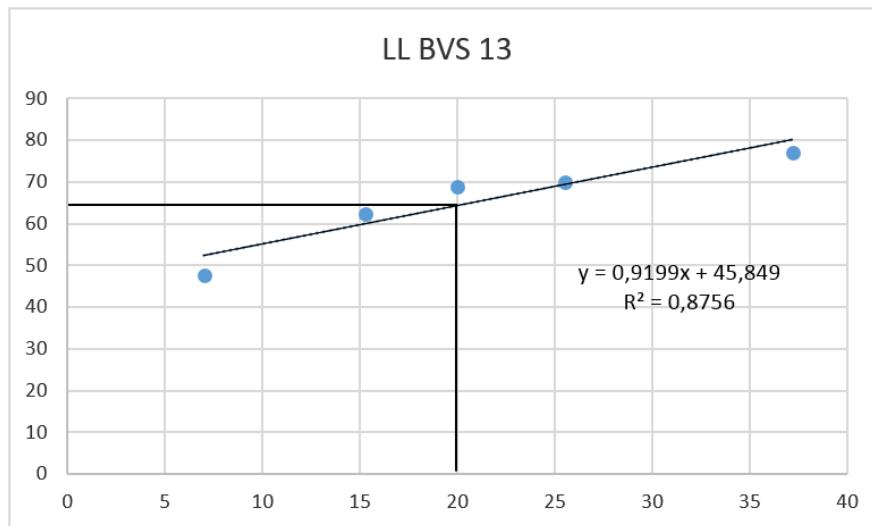
Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + Glicerina.



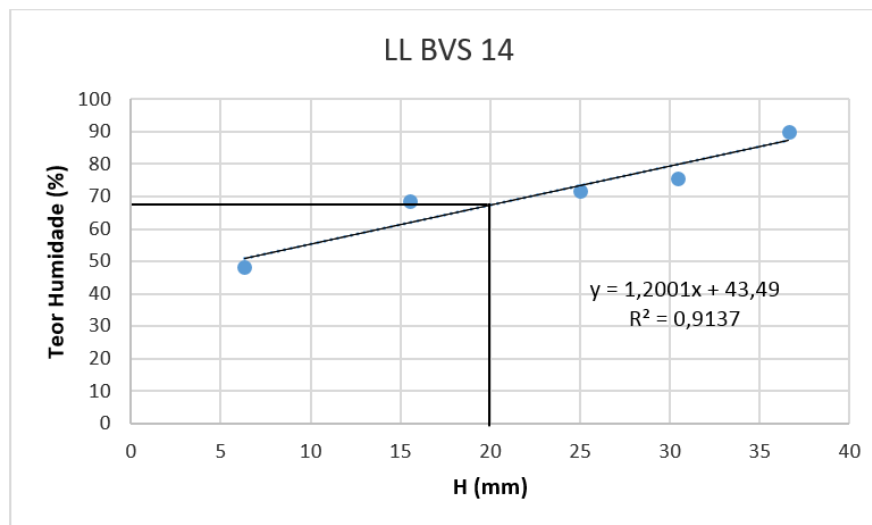
Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + Hidrogel.



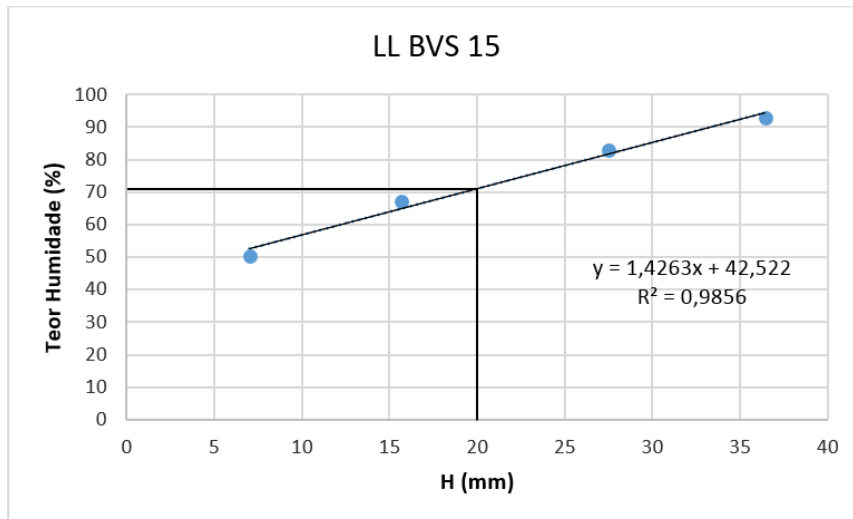
Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + BQ-CP (50/50).



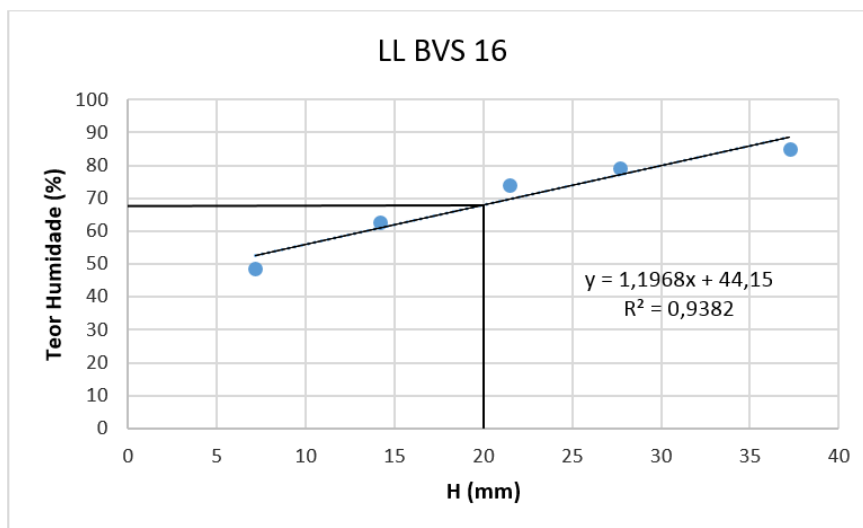
Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + BQ-CP (60/40).



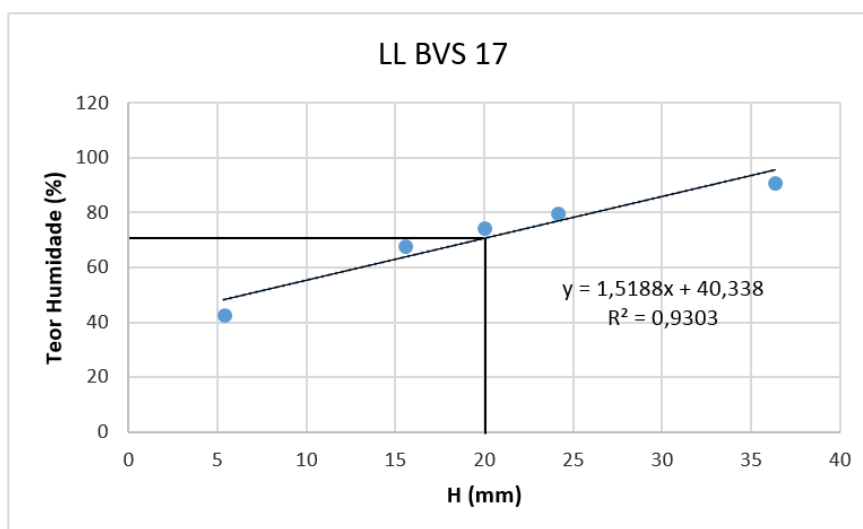
Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + BQ-CP.



Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + BQ-CP (70/30).



Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + BQ-CP (80/20).



Análise do Limite de Liquidez da formulação BVS + BQ-CP (70/30).

